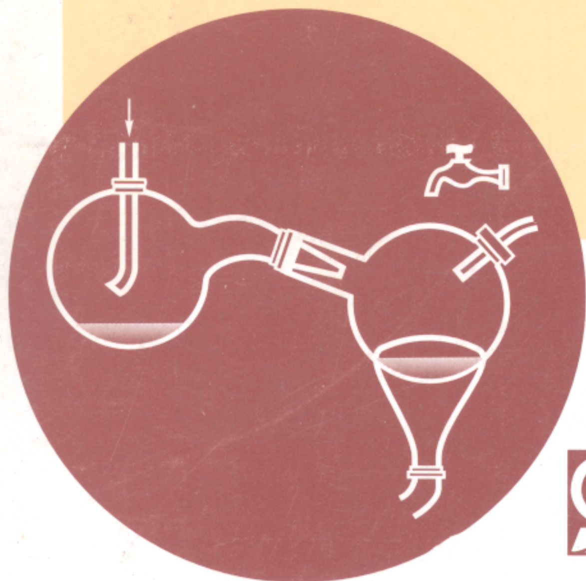
HOÀNG NHÂM



HÓA HỌC VÔ CƠ

TẬP MỘT





NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

HOÀNG NHÂM

HOÁ HỌC VÔ CƠ

TẬP MỘT

Lí thuyết đại cương về hoá học

(Tái bản lần thứ sáu)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

$\frac{54}{GD-04}$1750/119 – 03

Mã số : 7K088T4 – DA1

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa học Vô cơ hay Hóa học Đại cương là giáo trình giảng dạy cho sinh viên năm đầu ở các trường Đại học. Giáo trình bao gồm một khối lượng ngày càng phong phú các kiến thức : những quy luật cơ bản của hóa học và tất cả những đơn chất, hợp chất của những nguyên tố trong bảng tuần hoàn. Mặt khác giáo trình này còn xây dựng một cơ sở vững chắc cho việc giảng dạy những giáo trình Hóa học Phân tích và Hóa học Hữu cơ ở những năm sau. Đó là những đặc điểm được lưu ý trước tiên khi biên soạn cuốn Hóa học Vô cơ này.

Sách giáo khoa về Hóa học Vô cơ, ở trên thế giới đã có rất nhiều tác giả viết. Một số ít cuốn sách đó đã được dịch ra tiếng Việt. Mấy chục năm gần đây luôn luôn có những cải cách trong việc giảng dạy hóa học và thường dẫn đến những biến đổi nhiều nhất ở giáo trình Hóa học Vô cơ.

Trước tình hình đó, cộng với những thành tựu mới của Hóa học về lí thuyết và về những áp dụng trong kĩ thuật của mấy chục năm gần đây và dựa vào kinh nghiệm giảng dạy nhiều năm giáo trình Hóa học Vô cơ cho sinh viên ngành Hóa học ở trường Đại học Tổng hợp Hà Nội, tôi biên soạn lại giáo trình này nhằm phục vụ kịp thời việc học tập của sinh viên cũng như việc tham khảo rộng rãi của nhiều người muốn hiểu biết về Hóa học Vô cơ.

Cuốn Hóa học Vô cơ gồm 3 tập : tập I trình bày lí thuyết đại cương về hóa học nhằm chuẩn bị những kiến thức cần thiết để khảo sát các nguyên tố hóa học trong bảng tuần hoàn, tập II xét những đơn chất và hợp chất của các nguyên tố điển hình (nguyên tố không chuyển tiếp) theo thứ tự các nhóm nguyên tố s đến các nhóm nguyên tố p, tập III xét những đơn chất và hợp chất của các nguyên tố chuyển tiếp theo thứ tự các nhóm nguyên tố d đến các họ nguyên tố f và một số vấn đề lí thuyết có liên quan nhiều với nguyên tố chuyển tiếp là hóa học các phức chất và hóa sinh học vô cơ. Để tiện sử dụng, cuốn sách này chưa chuyển hết những đơn vị đo lường sang hệ SI.

Việc lựa chọn được những kiến thức với số lượng và mức độ thích hợp để đáp ứng được những yêu cầu tính cơ bản và hiện đại của Hóa học Vô cơ vốn đã khó khăn, trong điều kiện hiện nay của nước ta lại càng khó khăn hơn nhiều. Bởi vậy chắc chắn rằng cuốn Hóa học Vô cơ này không tránh khỏi những thiếu sót. Tôi chân thành cảm ơn các giáo sư đồng nghiệp ở các trường Đại học Sư phạm, Đại học Bách khoa và Đại học Tổng hợp Hà Nội đã đóng góp một số ý kiến quý báu cho cuốn sách này và mong đợi nhận được nhiều ý kiến của các bạn đồng nghiệp khác để cuốn Hóa học Vô cơ được hoàn mĩ hơn.

Hà Nội ngày 1 tháng 1 năm 1994
Tác giả

CHƯƠNG I

NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN TRONG HÓA HỌC

Hóa học là môn khoa học nghiên cứu về các chất và sự biến hóa của chúng.

Chất

Chất có hai đặc tính quan trọng là đồng nhất và có thành phần xác định. Đồng nhất ở đây nghĩa là tính chất của chất trong toàn bộ đều như nhau. Gỗ, bê tông và thép khi được soi trong kính hiển vi thấy rõ chúng gồm một số cấu tử, nghĩa là không đồng nhất nên không phải là chất mà được gọi là *vật liệu*. Tuy nhiên, chỉ riêng tính đồng nhất chưa đủ để xác định nên một chất. Chẳng hạn như dầu hỏa là một chất lỏng đồng nhất nhưng không phải là một chất vì nó không có thành phần xác định. Thật vậy, dầu hỏa là hỗn hợp của nhiều chất có tính chất khác nhau và có thể được tách riêng ra từng chất khi chưng cất. Trong khi đó muối ăn, đường, khí cacbonic là những chất. Chúng không những có tính đồng nhất mà còn có một thành phần xác định.

Mọi chất đều do các nguyên tử cấu tạo nên, những nguyên tử cùng loại cấu tạo nên *đơn chất* và những nguyên tử khác loại cấu tạo nên *hợp chất*. Vậy nguyên tử là gì ?

Nguyên tử

Nguyên tử *là hạt nhỏ nhất của nguyên tố hóa học không thể chia nhỏ hơn được nữa về mặt hóa học.*

Nguyên tử của các nguyên tố có kích thước, khối lượng vô cùng bé nhỏ và khác nhau. Chẳng hạn, nếu coi nguyên tử như một hạt hình cầu thì nguyên tử của nguyên tố hiđro có bán kính bằng 0,34 Å (một anstrôm Å bằng 10^{-8} *cm*), nguyên tử của nguyên tố iot có bán kính bằng 1,33 Å. Khối lượng của nguyên tử hiđro là $1,673.10^{-23}g$, của nguyên tử iot là $2,107.10^{-21}g$.

Trong các quá trình hóa học, nguyên tử của các nguyên tố vẫn được bảo toàn về khối lượng, bởi vậy "*Khối lượng của các chất trong mọi quá trình hóa học là luôn luôn không đổi*". Đó là nội dung của *định luật bảo toàn khối lượng* do nhà hóa học người Pháp là Lavoadiê (A.L.Lavoisier, 1743 - 1794) đề ra năm 1785.

Tuy nhiên, về mặt vật lí, nguyên tử không phải là hạt nhỏ nhất không thể chia nhỏ hơn được nữa mà là một hạt có cấu tạo phức tạp. Trong nguyên tử có các electron mang điện tích âm và hạt nhân mang điện tích dương. Các điện tích này bù trừ nhau nên nguyên tử không mang điện.

Electron (e) có khối lượng rất bé so với khối lượng của nguyên tử và bằng $9,11.10^{-28}g$, nghĩa là bằng $\frac{1}{1836}$ khối lượng của nguyên tử hiđro. Điện tích của electron là $-4,8.10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện, nghĩa là một đơn vị điện tích.

Hạt nhân nguyên tử do các hạt *proton* (p) và *nơtron* (n) cấu tạo nên. Proton có khối lượng là $1,671.10^{-24}g$ và điện tích là $+4,8.10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện, nghĩa là một đơn vị điện tích. Nơtron có khối lượng là $1,675.10^{-24}g$ và không mang điện. Số proton quyết định điện tích dương của hạt nhân và bằng số electron của nguyên tử. Tổng số proton và nơtron được gọi là *số khối* và quyết định khối lượng của nguyên tử.

Nguyên tố hóa học. Thế giới bao quanh chúng ta gồm có nhiều chất, những chất này do nhiều loại nguyên tử khác nhau tạo nên. *Mỗi loại nguyên tử có hạt nhân mang cùng một điện tích dương được gọi là nguyên tố hóa học.*

Nhiều nguyên tố là hỗn hợp của các *đồng vị*. Những nguyên tử của các đồng vị của một nguyên tố có cùng số proton nên có cùng một điện tích hạt nhân và cùng số electron nhưng có số nơtron khác nhau nên khác nhau về số khối và do đó về khối lượng nguyên tử.

Ví dụ. Nguyên tố oxi thiên nhiên là hỗn hợp của ba đồng vị $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$ và $^{18}_{8}O$ với tỉ lệ nguyên tử 3150 : 1 : 5. Chữ cái O chỉ nguyên tử của nguyên tố oxi, các chữ số 16, 17, 18 ghi phía trên bên trái của kí hiệu chỉ số khối của các nguyên tử đồng vị, chữ số ghi ở phía dưới bên trái của kí hiệu chỉ số proton. Như vậy mỗi nguyên tử của ba đồng vị của oxi đều có 8 proton nhưng có số nơtron khác nhau : $^{16}_{8}O$ có 8 nơtron, $^{17}_{8}O$ có 9 nơtron và $^{18}_{8}O$ có 10 nơtron.

Khí hiđro thiên nhiên là hỗn hợp của hai đồng vị $^{1}_{1}H$ (gọi là proti) và $^{2}_{1}H$(gọi là đơteri và còn kí hiệu là $^{2}_{1}D$) với tỉ lệ nguyên tử 5000 : 1.

Ngày nay người ta đã biết được trên 105 nguyên tố. Đa số nguyên tố có ở trong thiên nhiên, một số được tổng hợp nhân tạo (bằng các phản ứng hạt nhân xảy ra khi dùng các hạt proton, nơtron, hạt nhân của các nguyên tử đơteri, heli bắn vào nguyên tử các nguyên tố). Mỗi một nguyên tố được kí hiệu bằng một chữ cái đầu hay hai chữ cái trong tên La tinh của nguyên tố đó. Những chữ cái đó được gọi là *kí hiệu hóa học*.

Ví dụ. Các nguyên tố hiđro, oxi, clo, sắt có tên La tinh là hydrogenium, oxygenium, chlorum, ferrum được kí hiệu H, O, Cl, Fe. Mỗi kí hiệu của nguyên tố đồng thời cũng chỉ một nguyên tử của nguyên tố đó.

Một nguyên tố có thể tạo nên một số đơn chất khác nhau. Đó là *hiện tượng thù hình* và các đơn chất đó của một nguyên tố được gọi là *dạng thù hình* của nguyên tố đó. Ví dụ như hai dạng thù hình của nguyên tố oxi là oxi và ozon, hai dạng thù hình của nguyên tố cacbon là kim cương và than chì.

Tất cả các nguyên tố hóa học được sắp xếp có hệ thống trong *bảng tuần hoàn* do nhà hóa học người Nga là Menđêlêep (D.I.Mendeleev, 1826 - 1910) lần đầu tiên đưa ra năm 1869 và về sau được bổ sung thêm các nguyên tố như bảng 1A. Mỗi nguyên tố chiếm một ô trong bảng. Mỗi ô được đánh số thứ tự từ 1 đến 105 và hơn nữa khi có nguyên tố mới được tổng hợp. Con số này gọi là *số thứ tự nguyên tử*. Số thứ tự nguyên tử lại chính là số điện tích của hạt nhân nguyên tử, số proton trong hạt nhân và số electron trong nguyên tử của nguyên tố.

Bảng 1A

BẢNG TUẦN HOÀN NGUYÊN TỐ HÓA HỌC (dạng ngắn)

	I (A, B)	II (A, B)	III (A, B)	IV (A, B)	V (A, B)	VI (A, B)	VII (A, B)	VIII A	VIII B	VIII B	VIII B
1	1 H 1,0079 Hidro $1s^1$						H	2 He 4,00260 Heli $1s^2$			
2	3 Li 6,941 Liti $2s^1$	4 Be 9,01218 Berili $2s^2$	5 B 10,81 Bo $2s^22p^1$	6 C 12,011 Cacbon $2s^22p^2$	7 N 14,0067 Nitơ $2s^22p^3$	8 O 15,9994 Oxi $2s^22p^4$	9 F 18,99840 Flo $2s^22p^5$	10 Ne 20,179 Neon $2s^22p^6$			
3	11 Na 22,989 Natri $3s^1$	12 Mg 24,305 Magie $3s^2$	13 Al 26,98154 Nhôm $3s^23p^1$	14 Si 28,086 Silic $3s^23p^2$	15 P 30,97376 Photpho $3s^23p^3$	16 S 32,06 Lưu huỳnh $3s^23p^4$	17 Cl 35,453 Clo $3s^23p^5$	18 Ar 39,948 Agon $3s^23p^6$			
4	19 K 39,098 Kali $4s^1$	20 Ca 40,08 Canxi $4s^2$	21 Sc 44,9558 Scanđi $3d^14s^2$	22 Ti 47,90 Titan $3d^24s^2$	23 V 50,9414 Vanađi $3d^34s^2$	24 Cr 51,996 Crom $3d^54s^1$	25 Mn 54,9380 Mangan $3d^54s^2$		26 Fe 55,847 Sắt $3d^64s^2$	27 Co 58,9332 Coban $3d^74s^2$	28 Ni 58,70 Niken $3d^84s^2$
	29 Cu 63,546 Đồng $3d^{10}4s^1$	30 Zn 65,38 Kẽm $3d^{10}4s^2$	31 Ga 69,72 Gali $4s^24p^1$	32 Ge 72,59 Gecmani $4s^24p^2$	33 As 74,9216 Asen $4s^24p^3$	34 Se 78,96 Selen $4s^24p^4$	35 Br 79,904 Brom $4s^24p^5$	36 Kr 83,80 Kripton $4s^24p^6$			
5	37 Rb 85,4678 Rubiđi $5s^1$	38 Sr 87,62 Stronti $5s^2$	39 Y 88,9059 Ytri $4d^15s^2$	40 Zr 91,22 Ziconi $4d^25s^2$	41 Nb 92,9064 Niobi $4d^45s^1$	42 Mo 95,94 Molipđen $4d^55s^1$	43 Tc 98,9062 Tecnexi $4d^55s^2$		44 Ru 101,07 Ruteni $4d^75s^1$	45 Rh 102,9055 Rođi $4d^85s^1$	46 Pd 106,4 Palađi $4d^{10}5s^0$
	47 Ag 107,868 Bạc $4d^{10}5s^1$	48 Cd 112,40 Catmi $4d^{10}5s^2$	49 In 114,82 Inđi $5s^25p^1$	50 Sn 118,69 Thiếc $5s^25p^2$	51 Sb 121,75 Antimon $5s^25p^3$	52 Te 127,60 Telu $5s^25p^4$	53 I 126,9045 Iot $5s^25p^5$	54 Xe 131,30 Xenon $5s^25p^6$			
6	55 Cs 132,9054 Xesi $6s^1$	56 Ba 137,34 Bari $6s^2$	57 La* 138,9055 Lantan $5d^16s^2$	72 Hf 178,49 Hafni $5d^26s^2$	73 Ta 180,9479 Tantan $5d^36s^2$	74 W 183,85 Vonfram $5d^46s^2$	75 Re 186,207 Reni $5d^56s^2$		76 Os 190,2 Osmi $5d^66s^2$	77 Ir 192,22 Iriđi $5d^76s^2$	78 Pt 195,09 Platin $5d^96s^1$
	79 Au 196,9665 Vàng $5d^{10}6s^1$	80 Hg 200,59 Thủy ngân $5d^{10}6s^2$	81 Tl 204,37 Tali $6s^26p^1$	82 Pb 207,2 Chì $6s^26p^2$	83 Bi 208,9804 Bitmut $6s^26p^3$	84 Po (209) Poloni $6s^26p^4$	85 At (210) Atatin $6s^26p^5$	86 Rn (222) Rađon $6s^26p^6$			
7	87 Fr [223] Franxi $7s^1$	88 Ra 226,0254 Rađi $7s^2$	89 Ac** (227) Actini $6d^17s^2$	104 Ku (261) Kusatovi $6d^27s^2$	105 (Ns) Nienbo						

Chú thích: Số thứ tự nguyên tử → 92; Kí hiệu nguyên tố → U; Khối lượng nguyên tử → 238,029; Cấu hình electron → $5f^35d^17s^1$; Tên nguyên tố → Urani

*Lantanoit

58 Ce 140,12 $4f^15d^16s^2$ Xeri	59 Pr 140,9077 $4f^36s^2$ Prazeođim	60 Nd 144,24 $4f^46s^2$ Neođim	61 Pm [145] $4f^56s^2$ Prometi	62 Sm 150,4 $4f^66s^2$ Samari	63 Eu 151,96 $4f^76s^2$ Europi	64 Gd 157,25 $4f^75d^16s^2$ Gađolini	65 Tb 158,9254 $4f^96s^2$ Tecbi	66 Dy 162,50 $4f^{10}6s^2$ Dysposi	67 Ho 164,9304 $4f^{11}6s^2$ Honmi	68 Er 167,26 $4f^{12}6s^2$ Ecbi	69 Tm 168,9342 $4f^{13}6s^2$ Tuli	70 Yb 173,04 $4f^{14}6s^2$ Ytecbi	71 Lu 174,97 $4f^{14}5d^16s^2$ Lutexi

**Actinoit

90 Th 232,0381 $6d^27s^2$ Thori	91 Pa 231,0359 $5f^26d^17s^2$ Protactini	92 U 238,029 $5f^36d^17s^2$ Uran	93 Np 237,0482 $5f^46d^17s^2$ Neptuni	94 Pu [244] $5f^67s^2$ Plutoni	95 Am [243] $5f^77s^2$ Americi	96 Cm [247] $5f^76d^17s^2$ Curi	97 Bk [247] $5f^86d^17s^2$ Beckeli	98 Cf [251] $5f^{10}7s^2$ Califocni	99 Es [254] $5f^{11}7s^2$ Ensteni	100 Fm [257] $5f^{12}7s^2$ Fecmi	101 Md [258] $5f^{13}7s^2$ Menđelevi	102 (No) [255] $5f^{14}7s^2$ Nobeli	103 (Lr) [256] $5f^{14}6d^17s^2$ Lorenxi

Phân tử

Phân tử *là hạt nhỏ nhất của một chất có tất cả tính chất hóa học của chất* đó. Phân tử có thể có từ hai đến hàng ngàn nguyên tử liên kết với nhau (trừ các khí hiếm tồn tại dưới dạng nguyên tử tự do). Những nguyên tử của cùng một nguyên tố liên kết với nhau tạo nên phân tử của đơn chất. Ví dụ như phân tử của các khí hiđro, oxi và nitơ do hai nguyên tử H, O và N tạo nên. Các nguyên tử của các nguyên tố khác nhau liên kết với nhau tạo nên phân tử của hợp chất. Ví dụ như phân tử khí cacbonic do một nguyên tử C và hai nguyên tử O tạo nên, phân tử nước do một nguyên tử O và hai nguyên tử H tạo nên.

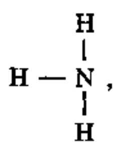
Mỗi phân tử được tạo nên từ một số nguyên tử nhất định nên luôn luôn có thành phần xác định. Bởi vậy, "*một hợp chất hóa học dù được điều chế bằng phương pháp nào cũng luôn luôn có một thành phần xác định*". Đó là nội dung của *định luật thành phần không đổi* do nhà hóa học người Pháp là Pơrút (J.L.Proust, 1754 - 1826) đề ra năm 1799.

Trong hóa học, người ta biểu diễn phân tử của chất bằng *công thức hóa học*. Công thức hóa học bao gồm kí hiệu hóa học của các nguyên tố tạo nên phân tử cùng với các chỉ số ghi ở phía dưới và bên phải kí hiệu để chỉ số lượng nguyên tử của nguyên tố tương ứng.

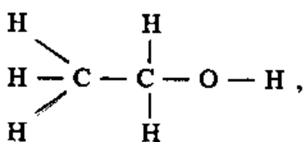
Ví dụ. Công thức hóa học của khí hiđro là H_2, khí oxi là O_2, nước là H_2O, khí cacbonic là CO_2, khí amoniac là NH_3.

Một hợp chất hóa học luôn luôn có thành phần xác định, nhưng cần chú ý rằng một thành phần xác định không phải luôn luôn chỉ ứng với một hợp chất nhất định. Ví dụ như rượu etylic và đimetyl oxit là hai hợp chất khác nhau nhưng có cùng một thành phần là C_2H_6O. Những hợp chất khác nhau nhưng có cùng một thành phần hóa học được gọi là những *chất đồng phân*. Như vậy chỉ riêng thành phần chưa đủ để định nên một hợp chất hóa học mà cần phải kể đến cấu tạo phân tử của nó nữa. Trong hóa học, nhất là trong hóa học hữu cơ, để biểu diễn một cách đầy đủ hơn một hợp chất hóa học người ta dùng *công thức cấu tạo* thay cho công thức bình thường.

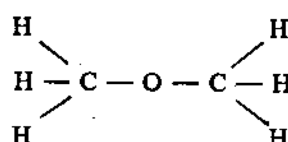
Ví dụ. Công thức cấu tạo của amoniac, rượu etylic và đimetyl oxit là :



NH_3



C_2H_5OH



$(CH_3)_2O$

Ngày nay ngoài những hợp chất hóa học có thành phần xác định người ta còn biết một số hợp chất có thành phần biến đổi. Những hợp chất đó được gọi là *hợp chất không hợp thức*. Một số oxit, sunfua và nitrua của kim loại là hợp chất không hợp thức. Ví dụ như titan oxit (TiO) có thành phần biến đổi từ $TiO_{0,58}$ đến $TiO_{1,33}$. Những biến đổi về thành phần như thế không có ảnh hưởng đến tính chất hóa học của tinh thể titan oxit vì trong tinh thể không có từng phân tử TiO riêng rẽ nên sự biến đổi của tỉ lệ nguyên tử không làm cho kiến trúc tinh thể thay đổi. Tuy nhiên, những tính chất vật lí của tinh thể như những tính chất điện và quang thì biến đổi mạnh theo thành phần.

Trong chất khí, các phân tử có động năng trung bình như nhau cho nên cùng một số phân tử của bất kì khí nào cũng đều chiếm một thể tích như nhau ở cùng các điều kiện về nhiệt độ và áp suất.

Năm 1811 nhà hóa học người Italia là Avôgađrô (A.Avogadro, 1776 - 1856) đã đưa ra một giả thuyết về sau được thừa nhận và gọi là *định luật Avôgađrô* : "*Các thể tích bằng nhau của mọi chất khí ở cùng các điều kiện nhiệt độ và áp suất đều chứa cùng một số phân tử*".

Định luật này đã giải thích được tỉ lệ thể tích của các khí do nhà bác học người Pháp là Gay Luyxăc (J.L.Gay-Lussac, 1778 - 1850) rút ra năm 1808 khi đo thể tích các chất khí trong phản ứng hóa học : "*Thể tích của các khí tham gia vào phản ứng tỉ lệ với nhau và tỉ lệ với thể tích các sản phẩm khí của phản ứng theo những số nguyên đơn giản*". Đó là *định luật tỉ lệ thể tích*.

Ví dụ. Một thể tích khí oxi phản ứng với hai thể tích khí hiđro tạo nên hai thể tích hơi nước. Tỉ lệ giữa những thể tích đó là 1 : 2 : 2.

Một thể tích oxi + hai thể tích hiđro → hai thể tích hơi nước.

Áp dụng định luật Avôgađrô ta thấy rằng nếu trong một thể tích oxi có n phân tử O_2, thì trong hai thể tích hiđro có 2n phân tử H_2 và phản ứng tất phải sinh ra 2n phân tử H_2O, nghĩa là hai thể tích hơi nước.

Khối lượng nguyên tử, khối lượng phân tử và mol

Như đã thấy ở trên, nguyên tử có khối lượng vô cùng nhỏ bé, cho nên để thuận tiện người ta ít dùng các đơn vị thông thường của khối lượng mà dùng một đơn vị đặc biệt gọi là *đơn vị khối lượng nguyên tử*. Trước kia cơ sở đơn vị khối lượng nguyên tử là khối lượng của nguyên tử H và sau đó là khối lượng của nguyên tử O. Từ năm 1961 đến nay, đơn vị khối lượng nguyên tử được lấy thống nhất bằng 1/12 khối lượng của nguyên tử đồng vị ^{12}C của cacbon. Nó bằng $1{,}6603.10^{-24}g$.

Khối lượng nguyên tử của một nguyên tố *là khối lượng trung bình của một nguyên tử nguyên tố đó tính bằng đơn vị khối lượng nguyên tử.*

Ví dụ. Khối lượng nguyên tử của H là 1,0079, của N là 14,0067, của O là 15,9994, của Fe (sắt) là 55,847, của Cu (đồng) là 63,546 (xem thêm ở bảng 1). *Chú ý* : Do cách quy ước đơn vị khối lượng nguyên tử như trên cho nên khi nói khối lượng nguyên tử của nguyên tố chúng ta cần hiểu là *khối lượng nguyên tử tương đối* của nguyên tố (so với nguyên tử ^{12}C).

Khối lượng phân tử của một chất *là khối lượng của một phân tử chất đó tính bằng đơn vị khối lượng nguyên tử và bằng tổng khối lượng nguyên tử của các nguyên tố trong phân tử.*

Ví dụ. Khối lượng phân tử của H_2O là 18,0152, của NH_3 là 17,0304.

Chú ý : Các giá trị về khối lượng nguyên tử và khối lượng phân tử thường không ghi kèm theo chữ đơn vị khối lượng nguyên tử nhưng luôn luôn được hiểu là tính bằng đơn vị đó.

Trên thực tế người ta tiếp xúc với những lượng chất không phải tính bằng đơn vị khối lượng nguyên tử, nghĩa là bằng $10^{-24}g$, mà tính bằng *g*, *kg*, hoặc lớn hơn nữa. Bởi vậy, trước đây trong hóa học xuất hiện các đại lượng *nguyên tử gam, phân tử gam*.

Nguyên tử gam *là lượng của một nguyên tố được tính bằng gam có giá trị về số bằng khối lượng nguyên tử của nguyên tố đó.*

Ví dụ. Một nguyên tử gam của hiđro là 1,0079*g* (thường lấy tròn là 1,008*g*) của oxi là 15,994*g* (thường lấy tròn là 16*g*) và của đồng 63,546*g* (thường lấy tròn là 63,5*g*).

Phân tử gam *là lượng chất được tính bằng gam và có giá trị về số bằng khối lượng phân tử của chất đó.*

Ví dụ. Một phân tử gam nước là 18,0152*g* (thường lấy tròn là 18*g*), một phân tử gam amoniac là 17,0304*g* (thường lấy tròn là 17*g*).

Ngày nay người ta dùng một đại lượng chung hơn là **mol** thay cho nguyên tử gam, phân tử gam. Nguyên tử gam được gọi là *mol nguyên tử* và phân tử gam được gọi là *mol phân tử*. Cần chú ý rằng một mol nguyên tử hiđro là 1,0079*g* hiđro nhưng một mol khí hiđro, nghĩa là một mol phân tử là 2,0158*g* hiđro.

Từ định nghĩa mol và định luật Avôgađrô người ta rút ra một kết quả quan trọng về thể tích chiếm bởi một mol chất khí.

Một mol của bất kì khí nào (đơn chất hay hợp chất) đều chiếm một thể tích như nhau dưới cùng các điều kiện nhiệt độ và áp suất. Ở điều kiện chuẩn, tức là 0°C và 760*mmHg*, thể tích đó bằng 22,4*l* (chính xác là 22,414*l*). Thể tích này được gọi là *thể tích mol* của khí.

Số Avôgađrô

Thực nghiệm cho thấy số nguyên tử có trong một mol cacbon hay đồng cũng bằng số phân tử có trong một mol khí hiđro hay khí oxi hay nước và bằng $6,023.10^{23}$. Con số đó được gọi là số *Avôgađrô*.

Như vậy có thể mở rộng định nghĩa mol là lượng chất có số lượng hạt bằng số Avôgađrô. Hạt đó có thể là nguyên tử, phân tử, ion, proton, electron v.v...

Nhiều phương pháp vật lí khác nhau đã được dùng để xác định số Avôgađrô và cho các kết quả rất phù hợp với nhau. Đây là một con số khổng lồ đến mức khó mà tưởng tượng được. Để hình dung con số đó chúng ta làm vài phép tính sau : nếu lấy một mol nước (18*g*) rồi bằng cách nào đó rải lên khắp bề mặt của quả đất có diện tích 510 triệu km^2 thì trên $1cm^2$ bề mặt đó sẽ có hơn 100000 phân tử H_2O. Trái Đất ở cách Mặt Trăng $1,5.10^8km$ hay $1,5.10^{11}m$. Nếu bằng cách nào đó có thể xếp các nguyên tử cacbon, đường kính $1,5.10^{-10}m$ sít nhau thành một đường dài thì với một mol cacbon (12*g*) ta được một đường dài gấp 600 lần khoảng cách từ Trái Đất đến Mặt Trăng.

Biết số Avôgađrô người ta có thể xác định được khối lượng và kích thước của nguyên tử và phân tử.

Ví dụ. Khối lượng của phân tử O_2 :

$$31,9988 : 6,023.10^{23} = 5,312.10^{-23}g$$

Tỉ khối của oxi rắn là 1,426 nên một mol oxi rắn có thể tích :

$$32 : 1,426 = 22,44cm^3$$

Thể tích của một phân tử O_2 :

$$22,44 : 6,023.10^{23} = 3,7.10^{-23}cm^3.$$

Nếu coi phân tử O_2 là một hạt hình cầu thì bán kính của nó là :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3.3,7.10^{-23}}{4\pi}} = 2,05\ .\ 10^{-8} cm = 2,05\ \mathring{A}$$

Phương pháp xác định khối lượng phân tử

Hiện nay chưa có những phương pháp cho phép xác định khối lượng phân tử của chất rắn và chất lỏng nói chung mà chỉ có những phương pháp xác định khối lượng phân tử của chất khí, của các chất lỏng và rắn dễ bay hơi và của chất tan được. Sau đây là hai phương pháp thường dùng để xác định khối lượng phân tử của chất khí, của các chất lỏng và rắn dễ bay hơi.

Xác định khối lượng phân tử theo tỉ khối của chất khí. Từ định luật Avôgađrô người ta suy ra rằng khối lượng của hai thể tích khí bằng nhau đo ở cùng các điều kiện nhiệt độ và áp suất tỉ lệ với khối lượng phân tử của hai khí đó.

Ví dụ. Một thể tích V ở các điều kiện nào đó, của khí A với khối lượng phân tử M_A cân nặng $m_A g$ và một thể tích V bằng ấy ở cùng các điều kiện như trên của khí B với khối lượng phân tử M_B cân nặng $M_B g$. Cả hai thể tích khí bằng nhau đó đều chứa cùng một số phân tử, chẳng hạn n phân tử, ta có :

$$m_A = n.M_A$$

$$m_B = n.M_B$$

nên : $$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A}{M_B}$$

mà $\frac{m_A}{m_B}$ là tỉ khối d của khí A đối với khí B.

Vậy : $$M_A = M_B\ .\ d$$

Nếu khí B là hiđro :

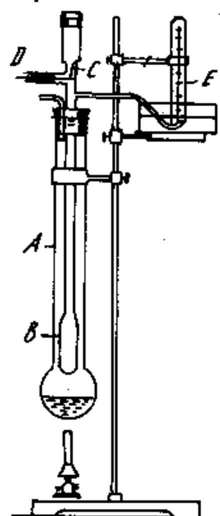
$$M_A = 2,016\ d$$

Nếu khí B là không khí (được coi là một khí có khối lượng phân tử là 29) thì :

M_A = 29d (chính xác hơn là M_A = 28,95d)

Như vậy, muốn xác định khối lượng phân tử của một khí, thường chỉ cần biết khối lượng của một thể tích của khí đó và khối lượng của một thể tích bằng ấy khí hiđro hay không khí ở cùng các điều kiện nhiệt độ và áp suất.

Phương pháp tỉ khối này cũng cho phép xác định khối lượng phân tử của các chất lỏng và rắn dễ bay hơi. Muốn thế người ta dùng dụng cụ (Hình 1) của Victo Maye (Victor Meyer).



Hình 1 - Dụng cụ của Victo Maye

Bình A đựng một chất lỏng có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của chất được khảo sát (chất cần được xác định khối lượng phân tử).

Đặt bình B vào bình A. Khi đun nóng bình A, chất lỏng trong bình sẽ làm nóng bình B. Lấy chất được khảo sát vào một ămpun C nhỏ bằng thủy tinh mỏng rồi hàn kín. Để ămpun này lên trên đũa thủy tinh D nằm ở trong một nhánh ngang của bình B. Khi bình B đã đủ nóng, khẽ rút đũa thủy tinh ra một ít (đũa vẫn nối kín với nhánh ngang của bình B nhờ đoạn ống cao su) để cho ămpun rơi xuống đáy bình B và vỡ ra. Hơi sinh ra của chất được khảo sát sẽ đẩy một thể tích tương đương của không khí sang ống nghiệm E đựng đầy nước và úp ngược trên chậu thủy tinh. Biết khối lượng của chất được khảo sát và thể tích của không khí được dời chỗ, có thể tính tỉ khối của hơi đối với không khí và từ đó tính khối lượng phân tử của chất cần được xác định khối lượng phân tử.

Xác định khối lượng phân tử theo thể tích mol. Biết khối lượng riêng của khí ở các điều kiện chuẩn, có thể tính được khối lượng phân tử của khí đó. Khối lượng phân tử của mọi chất khí về giá trị là bằng khối lượng riêng của khí đó ở các điều kiện chuẩn nhân với thể tích mol.

Ví dụ. 0,7924*g* khí clo chiếm một thể tích 250*ml* ở điều kiện chuẩn thì khối lượng phân tử của clo là :

$$M = \frac{0{,}7924.22{,}4}{0{,}250} = 71$$

Trong thực nghiệm chúng ta thường thu được thể tích khí không phải ở các điều kiện chuẩn cho nên phải đưa thể tích đó từ các điều kiện thực nghiệm về các điều kiện chuẩn. Muốn vậy ta áp dụng công thức Bôi-Mariôt (Boyle, 1627 - 1691, Mariotte, 1620 - 1684)-Gay Luyxăc :

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_oV_o}{T_o}$$

V là thể tích khí ở áp suất P và nhiệt độ tuyệt đối T ; V_o là thể tích khí ở các điều kiện chuẩn, nghĩa là ở áp suất P_o = 760*mmHg* và ở 0°C (T_o = 273°*K*).

Ví dụ. 380*ml* khí ở áp suất 800*mmHg* và nhiệt độ 27°C sẽ chiếm một thể tích ở các điều kiện chuẩn là :

$$V_o = \frac{PVT_o}{TP_o} = \frac{800.380.273}{760(273+27)} = 364\,ml$$

Khi cần tính trực tiếp khối lượng phân tử của khí ta có thể dùng công thức sau đây đơn giản hơn :

Đối với một mol khí, đại lượng $\frac{P_oV_o}{T_o}$ trong công thức trên đây sẽ là hằng số. Đặt hằng số đó là R, công thức trên sẽ có dạng :

$$PV = RT$$

Đây là *phương trình trạng thái của chất khí và R gọi là hằng số khí.* Tùy thuộc vào đơn vị đo của thể tích và áp suất, hằng số khí có các giá trị khác nhau, nếu P_o được đo bằng atmotphe (*atm*) và thể tích V_o đo bằng lít (*l*) thì :

$$R = \frac{1.22{,}4}{273} = 0{,}0821\,atm/mol.\text{độ}.$$

Nếu P_o được đo bằng *mmHg* và thể tích V_o bằng *ml* thì :

$$R = \frac{760.22400}{273} = 62400\, mmHg.ml/mol.\text{ độ}.$$

Đối với một số mol khí, phương trình có dạng :

$$PV = nRT$$

n là số mol khí và bằng khối lượng m của khí tính bằng *g* chia cho khối lượng M của một mol khí đó :

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

Công thức này cho phép tính trực tiếp khối lượng phân tử của khí khi biết khối lượng của một thể tích khí ở các điều kiện bất kì hoặc ngược lại.

Ví dụ. 304*ml* khí A ở nhiệt độ 25°*C* và áp suất 745*mmHg* cân nặng 0,78*g* thì khối lượng phân tử của khí A là :

$$M = \frac{m}{PV}RT = \frac{0,78.62400(273+25)}{745.304} = 64$$

Phương pháp xác định khối lượng nguyên tử

Đối với các đơn chất là chất khí như oxi, nitơ, clo, khối lượng nguyên tử của những nguyên tố đó có thể được xác định dễ dàng bằng cách lấy khối lượng phân tử chia cho số nguyên tử có trong một phân tử.

Ví dụ. Khối lượng phân tử của clo là 70,9 thì khối lượng nguyên tử của clo là 70,9 : 2 = 35,45.

Đối với những nguyên tố khác người ta dùng những phương pháp sau đây :

Phương pháp Cannizarô (S.Cannizzaro, 1826 - 1910). Phương pháp này được áp dụng để xác định khối lượng nguyên tử của các nguyên tố có khả năng tạo nên nhiều hợp chất khí hoặc lỏng và rắn dễ bay hơi, chẳng hạn như cacbon. Cannizarô lấy một số hợp chất của nguyên tố được khảo sát để xác định khối lượng phân tử rồi bằng phương pháp phân tích hóa học ông xác định số đơn vị khối lượng nguyên tử của nguyên tố đó có trong mỗi phân tử của hợp chất. Giá trị bé nhất sẽ là khối lượng nguyên tử của nguyên tố vì trong một phân tử hợp chất không thể có ít hơn một nguyên tử của nguyên tố đó.

Ví dụ. Với nguyên tố cacbon, Cannizarô đã thu được các kết quả sau :

Các hợp chất	Khối lượng phân tử	Phần trăm khối lượng của C	Số đơn vị khối lượng nguyên tử của C
Cacbon đioxit	44	27,27	12
Cacbon oxit	28	42,86	12
Axetilen	26	92,31	24
Cacbon đisunfua	76	15,76	12
Benzen	78	92,31	72
Naphtalen	128	93,75	120

Từ đó suy ra khối lượng nguyên tử của C là 12.

Phương pháp Đuylông Pơti. Đối với những nguyên tố không tạo nên các hợp chất dễ bay hơi, chẳng hạn như kim loại, muốn xác định gần đúng khối lượng nguyên tử của chúng người ta dùng quy tắc do hai nhà hóa học người Pháp là Đuylông và Pơti (L.Dulong, 1785 - 1838 và A.Petit, 1791 - 1820) tìm ra bằng thực nghiệm năm 1919 : "*Nhiệt dung nguyên tử của một đơn chất rắn, nghĩa là tích của nhiệt dung riêng và khối lượng nguyên tử, gần bằng 26J/mol*".

Quy tắc này cho phép tính khối lượng nguyên tử gần đúng của nguyên tố khi biết nhiệt dung riêng của đơn chất mà nhiệt dung riêng có thể xác định bằng thực nghiệm. Nhiệt dung riêng của một chất là lượng nhiệt cần thiết để đốt nóng một gam chất đó lên một độ.

Ví dụ. Sắt có nhiệt dung riêng là 0,463*J/g* nên khối lượng nguyên tử sắt là :

$$\frac{26}{0,463} = 56,1$$

Từ khối lượng nguyên tử gần đúng này người ta có thể tính khối lượng nguyên tử chính xác của nguyên tố (xem mục đương lượng).

Tuy nhiên quy tắc Đuylông Pơti chỉ áp dụng được cho những nguyên tố có khối lượng nguyên tử không dưới 30.

Phương pháp quang phổ khối. Ngày nay nhờ máy quang phổ khối người ta có thể xác định rất chính xác khối lượng nguyên tử của các nguyên tố. Nguyên tắc của phương pháp này là đơn giản nhưng thiết bị và kĩ thuật thực hành khá phức tạp.

Dưới đây là sơ đồ của máy quang phổ khối đơn giản (Hình 2).

Hình 2 - Sơ đồ của máy quang phổ khối

Những nguyên tử cần được xác định khối lượng sau khi đã được ion hóa (bằng các electron phát ra từ sợi dây đốt nóng) dưới tác dụng của một điện trường sẽ chui qua một số khe đi vào ống cong. Trong ống này dưới độ chân không cao, các dòng ion dương chịu tác dụng của một từ trường. Từ trường này làm cho các ion đi theo đường tròn với bán kính tuân theo hệ thức $1/r^2=(B/2V)(e/m)$, trong đó B là cường độ của từ trường, V là thế hiệu của điện trường, e/m là tỉ số của điện tích và khối lượng. Những ion dương có cùng tỉ số e/m sẽ đi theo cùng một đường tròn, những ion dương có tỉ số e/m bé hơn đi theo đường tròn có bán kính lớn hơn. Hình ảnh của các ion dương được ghi lại trên kính ảnh, những vệt đen trên kính ảnh là vị trí và cường độ của những dòng ion cho phép tính bán kính r của đường tròn của dòng ion và tỉ số e/m.

Máy quang phổ khối cho phép xác định chính xác khối lượng nguyên tử của các đồng vị của một nguyên tố. Để xác định khối lượng nguyên tử của nguyên tố còn cần phải xác định tỉ lệ của các đồng vị của nguyên tố đó. Muốn vậy người ta thay kính ảnh bằng bộ phận đo cường độ của dòng ion.

Ví dụ. Bằng máy quang phổ khối người ta xác định được nguyên tố cacbon thiên nhiên gồm có 98,89% nguyên tử của đồng vị ^{12}C và 1,108% nguyên tử của đồng vị ^{13}C và khối lượng nguyên tử của đồng vị ^{12}C là 12,0000 và của đồng vị ^{13}C là 13,00335.

Vậy khối lượng của nguyên tử của C là :

$$\frac{12,0000.98,892 + 13,0033.1,108}{100} = 12,0111$$

Như vậy khối lượng nguyên tử của một nguyên tố là khối lượng trung bình của một nguyên tử của tất cả các đồng vị thiên nhiên có tính đến tỉ lệ của chúng trong nguyên tố đó.

Đương lượng

Đương lượng là một khái niệm tương tự các khái niệm khối lượng nguyên tử và khối lượng phân tử.

Đương lượng của một nguyên tố *là số phần khối lượng của nguyên tố đó kết hợp với 1,008 phần khối lượng của hiđro hoặc 8 phần khối lượng của oxi hoặc thay thế những lượng đó ở trong hợp chất.*

Ví dụ. Đương lượng của hiđro là 1,008, của oxi là 8,0 của cacbon là 3,0, của nitơ là 4,6, của nhôm là 9,0, của natri là 23,0...

Trong phản ứng hóa học "*các nguyên tố kết hợp với nhau hoặc thay thế nhau theo các khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng*". Đó là *định luật đương lượng* do nhà vật lí và hóa học người Anh là Đantơn (J.Dalton, 1766 - 1884) đề ra năm 1792.

Định luật này cho phép tính một cách đơn giản đương lượng của một nguyên tố khi biết đương lượng của nguyên tố khác tác dụng với nó.

Ví dụ 1. Khi oxi hóa cẩn thận 0,253*g* magie, được 0,420*g* magie oxit. Tính đương lượng của magie.

Ta biết 0,253*g* magie kết hợp với 0,420 - 0,253g oxi và đương lượng của oxi là 8. Vậy đương lượng của magie là :

$$\frac{8.0,253}{0,167} = 12,15$$

Ví dụ 2. Khi phân tích sắt oxit, thấy tỉ lệ của sắt là 70% về khối lượng. Vậy đương lượng của sắt trong oxit đó là :

$$\frac{8.70}{30} = 18,63$$

Có những nguyên tố khi kết hợp với nguyên tố khác có thể cho hai hay nhiều hợp chất khác nhau, nghĩa là những nguyên tố đó có hai hay nhiều đương lượng.

Ví dụ . Đương lượng của C trong phân tử CO là 6, trong phân tử CO_2 là 3 ; đương lượng của Cu trong CuO là 31,8, trong Cu_2O là 63,6.

Vậy đương lượng của nguyên tố có quan hệ như thế nào với khối lượng nguyên tử của nguyên tố đó ? Thực nghiệm cho thấy rằng khối lượng nguyên tử của nguyên tố luôn luôn là một số nguyên lần của đương lượng của nguyên tố đó. Số nguyên đó có thể là 1,

2, 3, 4... Những con số đó chính là *hóa trị* của nguyên tố sẽ được xét trong mục tiếp sau.

Dựa vào đương lượng của nguyên tố người ta có thể xác định chính xác khối lượng nguyên tử của nguyên tố đó.

Ví dụ. Bằng thực nghiệm người ta xác định được đương lượng của kim loại inđi (In) là 38,25 và nhiệt dung riêng của kim loại đó là 0,221*J/g*. Tính khối lượng nguyên tử của inđi.

Áp dụng quy tắc Đuylông Pơti, ta có khối lượng nguyên tử gần đúng của inđi là:

$$\frac{26}{0,221} = 117,64$$

Hóa trị của inđi là :

$$\frac{117,64}{38,25} = 3,07$$

Vì hóa trị là những số nguyên tròn, nên ở đây hóa trị của In là 3. Vậy khối lượng nguyên tử chính xác của inđi là :

$$38,25 \times 3 = 114,75$$

Khái niệm đương lượng cũng được mở rộng cho các hợp chất :

Đương lượng của một hợp chất *là số phần khối lượng của hợp chất đó phản ứng không thừa không thiếu với một đương lượng của hợp chất khác.*

Dưới đây là quy tắc tính đương lượng của một số loại hợp chất trong các phản ứng trao đổi.

Đương lượng của một oxit kim loại bằng khối lượng phân tử của oxit đó chia cho tổng hóa trị của kim loại trong oxit đó.

Ví dụ. Đương lượng của Al_2O_3 là :

$$\frac{102}{3.2} = 17 \text{ (Al có hóa trị 3)}$$

Đương lượng của một axit bằng khối lượng phân tử của axit chia cho số nguyên tử H được thay thế ở trong phân tử axit đó.

Ví dụ. Đương lượng của H_2SO_4 khi hai nguyên tử H trong phân tử axit được thay thế là :

$$\frac{98}{2} = 49$$

và khi một nguyên tử H được thay thế là : 98

Đương lượng của một bazơ bằng khối lượng phân tử của bazơ chia cho hóa trị của nguyên tử kim loại trong phân tử.

Ví dụ. Đương lượng của NaOH là :

$$\frac{40}{1} = 40$$

Đương lượng của một muối bằng khối lượng phân tử của muối chia cho tổng hóa trị của các nguyên tử kim loại trong phân tử.

Ví dụ. Đương lượng của muối nhôm sunfat $Al_2(SO_4)_3$ là :

$$\frac{342}{3.2} = 57$$

Trong tính toán hóa học người ta rất hay dùng đại lượng *đương lượng gam* giống như đại lượng nguyên tử gam và phân tử gam mà ngày nay được thay bằng mol :

Đương lượng gam của một đơn chất hay hợp chất là lượng chất đó được tính bằng gam và có giá trị bằng đương lượng của nó.

Hóa trị

Khái niệm hóa trị đã có trong hóa học vào giữa thế kỉ thứ XIX. Chính Menđêlêep cũng đã xác lập quan hệ giữa hóa trị của nguyên tố và vị trí của nó trong bảng tuần hoàn. Người ta cũng tìm thấy quan hệ giữa hóa trị, đương lượng và khối lượng nguyên tử của nguyên tố :

$$\text{Hóa trị} = \frac{\text{Khối lượng nguyên tử}}{\text{Đương lượng}}$$

Trước đây hóa trị của nguyên tố được coi là khả năng của một nguyên tử của nguyên tố có thể kết hợp hay thay thế bao nhiêu nguyên tử hiđro hoặc bao nhiêu nguyên tử khác tương đương.

Ví dụ. Clo có hóa trị 1 trong HCl, oxi có hóa trị 2 trong H_2O, nitơ có hóa trị 3 trong NH_3, cacbon có hóa trị 4 trong CH_4. Đó là hóa trị của các nguyên tố trong hợp chất với hiđro được tính theo số nguyên tử H kết hợp.

Trong các hợp chất với oxi, hóa trị của nguyên tố được tính theo oxi mà oxi có hóa trị hai trong nhiều hợp chất.

Ví dụ. Cacbon có hóa trị 2 trong CO và có hóa trị 4 trong CO_2, nitơ có hóa trị 4 trong NO_2 và hóa trị 5 trong N_2O_5, lưu huỳnh có hóa trị 4 trong SO_2 và hóa trị 6 trong SO_3.

Qua các ví dụ trên ta thấy hóa trị của một nguyên tố tính theo hiđro có thể khác hóa trị của nguyên tố đó tính theo oxi và một nguyên tố có thể có các hóa trị khác nhau.

Ví dụ. Lưu huỳnh có hóa trị 2 trong H_2S nhưng có hóa trị 4 trong SO_2 và hóa trị 6 trong SO_3.

Tuy nhiên tổng các hóa trị của một nguyên tố tính theo hiđro và hóa trị cao nhất của nguyên tố đó tính theo oxi bằng 8.

Ví dụ. Với clo có 1 + 7 trong HCl và Cl_2O_7, với lưu huỳnh có 2 + 6 trong H_2S và SO_3, với nitơ có 3 + 5 trong NH_3 và N_2O_5, với cacbon có 4 + 4 trong CH_4 và CO_2.

Ngày nay *hóa trị của một nguyên tố được xác định bằng số liên kết hóa học mà một nguyên tử của nguyên tố đó tạo nên trong phân tử*. Như vậy muốn xác định hóa trị cần biết công thức cấu tạo của phân tử.

Ví dụ. Trong phân tử N_2 ($N \equiv N$), nitơ có hóa trị 3 ; trong phân tử H_2O (H-O-H), oxi có hóa trị 2 ; trong phân tử CO_2 ($O = C = O$) cacbon có hóa trị 4.

Những năm gần đây, song song với khái niệm hóa trị người ta hay dùng một khái niệm khác gọi là *số oxi hóa* của nguyên tố. Tuy không có ý nghĩa vật lí cụ thể như hóa

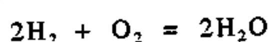
trị, khái niệm số oxi hóa có nhiều tiện lợi về mặt thực hành chúng ta sẽ xét ở chương sau.

Phản ứng hóa học

Phản ứng hóa học *là quá trình biến đổi những chất này thành những chất khác có thành phần và cấu tạo khác với các chất ban đầu.* Trong phản ứng hóa học, những chất ban đầu, gọi là *chất phản ứng*, được biến thành những chất khác, gọi là *sản phẩm phản ứng.*

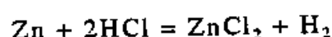
Theo định luật bảo toàn khối lượng, trong bất kì một phản ứng hóa học nào, tổng khối lượng của tất cả các chất luôn luôn không đổi nên phản ứng hóa học được biểu diễn bằng một *phương trình hóa học* . Ở vế bên trái của phương trình, người ta viết kí hiệu và công thức hóa học của các chất phản ứng và ở vế bên phải là kí hiệu và công thức của các sản phẩm phản ứng cùng với các hệ số thích hợp của mỗi chất.

Ví dụ. Phương trình của phản ứng tổng hợp nước từ các đơn chất là :



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Phương trình của phản ứng axit clohiđric hòa tan kẽm là :



$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Mỗi kí hiệu hay công thức trong phương trình hóa học không những chỉ có tính chất định tính mà còn có tính chất định lượng nữa.

Ví dụ. Phương trình phản ứng tổng hợp nước trên đây có nghĩa là cứ hai phân tử hiđro thì kết hợp với một phân tử oxi tạo thành hai phân tử nước hoặc cứ hai mol khí hiđro (4,032*g*) kết hợp với một mol khí oxi (32*g*) tạo thành hai mol nước (36,032*g*)...

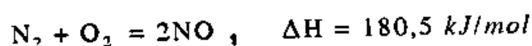
Các phản ứng hóa học khi xảy ra thường kèm theo những hiện tượng phát ra hay hấp thụ một lượng nhiệt. Loại phản ứng thứ nhất gọi là *phản ứng phát nhiệt* và loại phản ứng thứ hai gọi là *phản ứng thu nhiệt*. Một phản ứng thu nhiệt theo chiều này sẽ phát nhiệt theo chiều ngược lại. Lượng nhiệt được phát ra hay thu vào của phản ứng gọi là *nhiệt phản ứng và kí hiệu là* ΔH (biến thiên entanpi) của phản ứng. Phản ứng phát nhiệt có $\Delta H < 0$ và phản ứng thu nhiệt có $\Delta H > 0$. Nhiệt phản ứng thường được tính bằng jun *(J)*, kilojun *(kJ)* hay calo *(cal)*, kilocalo *(kcal)* và tính theo mol chất (1*cal*=4,184*J*).

Ví dụ. Phản ứng tổng hợp nước từ đơn chất là phản ứng phát nhiệt :



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O,\ \Delta H = -241{,}8\,kJ/mol$$

Phản ứng tổng hợp khí NO từ đơn chất là phản ứng thu nhiệt :



$$N_2 + O_2 = 2NO\ ,\quad \Delta H = 180{,}5\ kJ/mol$$

Trên thực tế phản ứng thu nhiệt ít gặp hơn phản ứng phát nhiệt.

Các phản ứng hóa học thường được chia thành ba loại : phản ứng trao đổi, phản ứng oxi hóa - khử và phản ứng tạo phức.

Phản ứng kết tủa, phản ứng thủy phân, phản ứng trung hòa... là những *phản ứng trao đổi. Đặc điểm của phản ứng trao đổi là phản ứng xảy ra không có sự chuyển electron từ chất này sang chất khác nên không làm biến đổi số oxi hóa của các nguyên tố.*

Khác với phản ứng trao đổi, trong *phản ứng oxi hóa-khử có sự chuyển electron từ chất này sang chất khác nên làm biến đổi số oxi hóa của các nguyên tố.*

Trong thực tế chúng ta gặp phổ biến các phản ứng oxi hóa - khử. Các quá trình sản xuất những sản phẩm hóa học quan trọng nhất đối với công nghiệp và kĩ thuật như amoniac, axit nitric, axit sunfuric, các kim loại đều là phản ứng oxi hóa - khử. Các quá trình đốt cháy nhiên liệu, hô hấp, quang hợp và nhiều quá trình khác xảy ra trong cơ thể sinh vật đều là phản ứng oxi hóa - khử.

Phản ứng tạo phức là phản ứng trong đó có sự chuyển những cặp electron để tạo thành những liên kết cho-nhận, trong đó số oxi hóa của các nguyên tố có thể biến đổi hoặc không.

Chúng ta sẽ lần lượt xét các loại phản ứng trên đây ở các chương sau của cuốn sách này.

CHƯƠNG II

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

Cơ sở thực nghiệm của lí thuyết về cấu tạo nguyên tử là quang phổ của các nguyên tố hóa học. Trước khi tìm hiểu cấu tạo của các nguyên tử, chúng ta xét sơ lược về quang phổ.

Các loại quang phổ

Cho chùm ánh sáng Mặt Trời đi qua một lăng kính, sau lăng kính chùm đó tách thành những tia có màu sắc của cầu vồng (Hình 3). Mỗi một tia này có một bước sóng λ xác định. Ở hai bên vùng quang phổ trông thấy còn có các tia không trông thấy, đó là các tia hồng ngoại và các tia tử ngoại. *Vùng quang phổ trông thấy* chỉ là một vùng rất hẹp trong quang phổ của các bức xạ điện từ (Hình 4).

Ánh sáng trắng

Các tia hồng ngoại	> 1000Å
Đỏ	7000-6200
Da cam	6200-5900
Vàng	5900-5800
Lục	5800-5100
Lam	5100-4800
Chàm	4800-4500
Tím	4500-4000
Các tia tử ngoại	< 4000

Hình 3 - Quang phổ của ánh sáng Mặt Trời

Sóng vô tuyến	Vi sóng	Hồng ngoại	Trông thấy	Tử ngoại	Tia X và tia γ

λ 10^6 10^4 10^2 10^{-2} 10^{-4} 10^{-6} 10^{-8} 10^{-10} cm

Hình 4 - Quang phổ của các bức xạ điện từ

Quang phổ của ánh sáng Mặt Trời là *quang phổ liên tục*, nghĩa là quang phổ gồm một dãy liền nhau của mọi bước sóng thuộc các vùng trông thấy, hồng ngoại và tử ngoại. Các chất rắn và chất lỏng khi được đốt nóng đến trạng thái nóng đỏ đều phát ra quang phổ liên tục.

Những nguyên tử tự do ở trạng thái khí hay hơi khi được đốt nóng hoặc được phóng điện qua, phát ra quang phổ gồm một số vạch nhất định, mỗi vạch có một bước sóng xác định.

Ví dụ. Một trong các vạch quang phổ của nguyên tử natri là vạch D (hay vạch vàng) có bước sóng $\lambda = 5893\ \mathring{A}$. Chính vạch này quyết định màu vàng sinh ra khi đưa muối natri vào ngọn lửa. Hơi của kim loại kali cho quang phổ gồm ba vạch : hai vạch đỏ và một vạch tím, hơi của kim loại canxi cho quang phổ gồm một số vạch đỏ, vạch vàng và vạch lục.

Những quang phổ như vậy được gọi là *quang phổ vạch*. Nguyên tử của mỗi nguyên tố cho một quang phổ vạch đặc trưng. *Phương pháp phân tích quang phổ* dựa vào quang phổ vạch đặc trưng của các nguyên tố để xác định định tính và định lượng thành phần của một chất.

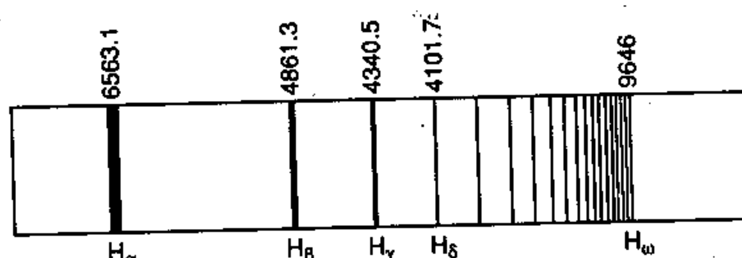
Những loại quang phổ trên đây được phát ra từ các chất gọi là *quang phổ phát xạ*. Ngoài ra còn có *quang phổ hấp thụ*. Khi cho ánh sáng có quang phổ liên tục đi qua chất hơi gồm những nguyên tử của một nguyên tố nào đó, sẽ thấy trong quang phổ liên tục biến mất những bước sóng nhất định. Chẳng hạn nếu hơi đó là của kim loại natri thì trong các bước sóng thiếu sẽ có bước sóng của vạch vàng đã nói ở trên. Những vạch bị hấp thụ như vậy xuất hiện dưới dạng những vạch tối ở trên một nền sáng của quang phổ liên tục. Thường thường những vạch hấp thụ có bước sóng ứng đúng với những vạch của quang phổ phát xạ. Nói chung số vạch trong quang phổ hấp thụ ít hơn số vạch trong quang phổ phát xạ, nghĩa là quang phổ hấp thụ đơn giản hơn quang phổ phát xạ.

Như nguyên tử, phân tử cũng có thể phát ra hoặc hấp thụ ánh sáng tạo nên *quang phổ phân tử*. Quang phổ phân tử phức tạp hơn quang phổ nguyên tử. Quang phổ hấp thụ phân tử có một vai trò đặc biệt quan trọng trong việc xác định cấu tạo của phân tử.

Để khảo sát quang phổ người ta dùng các kiểu máy quang phổ khác nhau tùy theo từng vùng quang phổ.

Quang phổ của nguyên tử hiđro

Đơn giản nhất trong quang phổ nguyên tử của các nguyên tố hóa học là quang phổ của nguyên tử hiđro. Quang phổ đó gồm một số vạch nằm trong vùng hồng ngoại, vùng trông thấy và vùng tử ngoại. Những nhóm vạch trong quang phổ nguyên tử của nguyên tố được gọi là *dãy quang phổ*. Dãy Banme (J.Balmer, 1825-1891, người Thụy Sĩ) trong quang phổ hiđro gồm có 4 vạch rõ nằm trong vùng trông thấy và một số vạch nằm trong vùng tử ngoại gần (Hình 5).



Hình 5 - Quang phổ của nguyên tử hiđro (dãy Banme)

Vạch thứ nhất H_α trong dãy Banme có bước sóng lớn nhất nằm ở vùng đỏ của quang phổ trông thấy, vạch H_β nằm ở vùng xanh lam và hai vạch H_γ và H_δ tiếp theo nằm ở vùng tím. Càng cách xa vạch H_α về phía sóng ngắn (bước sóng bé), khoảng cách giữa hai vạch kề nhau càng bé dần nên những vạch ở cuối dãy nằm rất sít nhau khó trông thấy được.

Bước sóng của bốn vạch đầu trong dãy Banme là :

	H_α	H_β	H_γ	H_δ
λ =	6563,1	4861,3	4340,5	4101,7 Å

Những bước sóng này có thể tính được trong công thức thực nghiệm của Banme (năm 1885) :

$$\frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}) \; ; n = 3, 4, 5, 6...$$

ở đây R = 109679,43cm^{-1} gọi là hằng số Ritbe (R.Rydberg, 1854-1891, người Thụy Điển), n là số nguyên lớn hơn 2. Thay n = 3, tính được bước sóng (bằng *cm)* của vạch H_α; thay n = 4, tính được bước sóng của vạch H_β v.v...

Ngoài những dãy Banme, trong quang phổ của nguyên tử hiđro còn có bốn dãy khác nữa ; dãy Laiman (Lyman) ở trong vùng tử ngoại và ba dãy Pasen (Paschen), Brăcket (Brackett), Pơfun (Pfund) ở trong vùng hồng ngoại. Những dãy này tương ứng với các công thức sau đây, tương tự với công thức Banme trên :

dãy Laiman : $\frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2})$; n = 2, 3, 4...

dãy Pasen : $\frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2})$; n = 4, 5, 6...

dãy Brăcket : $\frac{1}{\alpha} = R(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2})$; n = 5, 6, 7...

dãy Pơfun : $\frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2})$; n = 6, 7...

Ở đây R cũng có cùng giá trị như trong công thức Banme. Như vậy cả 5 dãy đều tương ứng với một công thức chung :

$$\frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2})$$

trong đó n_I và n_{II} là những số nguyên và $n_{II} > n_I$

Thuyết lượng tử

Ánh sáng, như đã biết, là một sóng điện từ lan truyền trong chân không với tốc độ C = 3. 10^{10} *cm/s* và được đặc trưng bằng bước sóng λ hay tần số dao động $\nu = \frac{C}{\lambda}$ hay số sóng $\nu' = \frac{1}{\lambda}$. Khi đi qua môi trường vật chất, tốc độ ánh sáng giảm xuống nhưng tần số không thay đổi.

Thuyết sóng của ánh sáng giải thích được những hiện tượng có liên quan với sự truyền sóng như sự giao thoa và sự nhiễu xạ nhưng không giải thích được những dữ kiện thực nghiệm về sự hấp thụ và sự phát ra ánh sáng khi đi qua môi trường vật chất. Để giải thích đặc điểm này của ánh sáng, nhà vật lí người Đức là Pơlăng (M.Planck, 1858- 1947, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1918) đã áp dụng quan niệm nguyên tử của các chất vào quá trình năng lượng và năm 1900 đã đưa ra giả thuyết là *năng lượng của ánh sáng không có tính chất liên tục mà bao gồm từng lượng riêng biệt nhỏ nhất gọi là lượng tử. Một lượng tử của ánh sáng (gọi là photon) có năng lượng tỉ lệ với tần số của bức xạ* :

$$E = h\nu$$

E là năng lượng của photon, ν là tần số bức xạ, h là *hằng số Pơlăng* bằng $6{,}625.10^{-27}$ec.s.

Như vậy năng lượng của một vật chỉ biến đổi những đại lượng là bội số của $h\nu$ giống như điện tích chỉ biến đổi những đại lượng là bội số của điện tích của electron. Chỗ khác nhau ở đây là điện tích của electron không biến đổi còn năng lượng của hạt photon biến đổi theo tần số của bức xạ.

Tóm lại, thuyết lượng tử của Pơlăng nói lên bản chất hạt của ánh sáng. Năm 1905 nhà vật lí người Đức là Anhstanh (F.Einstein, 1879-1955, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1921) áp dụng thuyết lượng tử đã giải thích được hoàn toàn thỏa đáng *hiện tượng quang điện* đã biết trước đây (năm 1890). Bản chất của hiện tượng quang điện là các kim loại kiềm ở trong chân không, khi được chiếu sáng sẽ phóng ra electron ; năng lượng của các electron đó không phụ thuộc vào cường độ của ánh sáng chiếu vào mà phụ thuộc vào tần số của ánh sáng. Anhstanh cho rằng khi được chiếu tới bề mặt kim loại, mỗi photon với năng lượng $h\nu$ sẽ truyền năng lượng cho kim loại. Một phần năng lượng E_o được dùng để làm bật electron ra khỏi nguyên tử kim loại và phần còn lại trở thành động năng $\frac{1}{2}mv^2$ của electron :

$$h\nu = E_o + \frac{1}{2}mv^2$$

Với những bức xạ có bước sóng càng bé, nghĩa là tần số càng lớn, năng lượng của electron được phóng ra sẽ càng lớn. Những bức xạ có tần số bé hơn tần số giới hạn $\nu_o = \frac{E_o}{h}$ sẽ không gây nên hiện tượng quang điện.

Như vậy hiện tượng quang điện là một bằng chứng thực nghiệm xác minh thuyết lượng tử Pơlăng.

Áp dụng thuyết lượng tử Pơlăng vào nguyên tử, nhà vật lí người Đan Mạch là Bo (Niels Bohr, 1885-1962, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1922) đã thành công trong việc đưa ra *mẫu nguyên tử hiđro.*

Mẫu nguyên tử hiđro của Bo

Năm 1911 nhà vật lí người Anh là Rơzơpho (E.Rutherford, 1871 - 1937, giải thưởng Nobel về hóa học năm 1908) đưa ra mẫu *nguyên tử hành tinh : electron quay chung quanh hạt nhân nguyên tử giống như hành tinh quay chung quanh Mặt Trời.*

Nhưng theo điện động lực học thì một hạt mang điện như electron khi quay chung quanh hạt nhân sẽ phát ra năng lượng dưới dạng bức xạ. Nếu đúng như thế electron liên tục mất năng lượng thì cuối cùng rơi vào hạt nhân và nguyên tử không tồn tại.

Để giải quyết bế tắc đó, năm 1913 Bo giữ nguyên mẫu nguyên tử hành tinh của Rơzơpho và kết hợp với thuyết lượng tử Pơlăng đã đưa ra *mẫu nguyên tử hiđro* với các định đề sau :

– Trong nguyên tử, electron không thể quay theo quỹ đạo bất kì nào mà chỉ được quay theo số quỹ đạo nhất định. Mỗi quỹ đạo "được phép" này ứng với một năng lượng xác định.

– Khi quay theo các quỹ đạo "được phép", electron không mất năng lượng, nghĩa là không phát ra bức xạ, nhưng chỉ phát ra bức xạ khi electron từ một quỹ đạo có năng

lượng cao nhảy về một quỹ đạo có mức năng lượng thấp và năng lượng $h\nu$ của bức xạ bằng hiệu của hai mức năng lượng đó.

– Khi quay theo các quỹ đạo "được phép" electron có momen động lượng là một số nguyên lần của $\frac{h}{2\pi}$.

Bán kính của các quỹ đạo "được phép" và năng lượng của electron quay theo các quỹ đạo đó được tính một cách đơn giản như sau :

Electron có khối lượng m, khi quay với tốc độ v theo quỹ đạo có bán kính r, tạo nên một lực li tâm :

$$F = \frac{mv^2}{r}$$

Giữa electron với điện tích -e và hạt nhân với điện tích +e có lực hút Culông (Coulomb) :

$$F' = \frac{e^2}{r^2}$$

Electron chuyển động được trên quỹ đạo là nhờ sự cân bằng giữa lực li tâm và lực Culông :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

hay $\qquad mv^2r = e^2$

Theo định đề trên về momen động lượng của electron :

$$mvr = n\frac{h}{2\pi}\ ;\ n = 1, 2, 3...$$

Rút ra : $\qquad r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2}$

Thay n bằng các giá trị 1, 2, 3... ta tính được bán kính của các quỹ đạo được phép trong nguyên tử hidro. Khi $n = 1$, $r_1 = 0{,}529\ \text{Å}$; $n = 2$, $r_2 = 2{,}112\ \text{Å}$; $n = 3$, $r_3 = 4{,}77\ \text{Å}$. Tỉ lệ giữa các bán kính $r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 2^2 : 3^2$.

Năng lượng toàn phần của electron là tổng của động năng $\frac{1}{2}mv^2$ và thế năng $-\frac{e^2}{r}$:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r}$$

Thay mv^2 bằng $\frac{e^2}{r}$ đã rút ra ở trên ta có :

$$E = \frac{1}{2}\cdot\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$$

Thay giá trị của r ta được :

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2}$$

Ở đây n = 1, 2, 3... được gọi là *số lượng tử chính*.

Với những ion có một electron nhưng có điện tích Z > 1 như He^+, Li^{2+} thì :

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2h^2}$$

Hệ thức này cho thấy rằng chỉ có một số giá trị nhất định của năng lượng ở trong nguyên tử. Những năng lượng này đều có giá trị âm vì năng lượng của electron ở bên trong nguyên tử bé hơn năng lượng của electron ở vô cực, năng lượng này quy ước bằng số không.

Bình thường một electron trong nguyên tử hiđro ở mức năng lượng thấp nhất, nghĩa là ứng với n = 1, người ta nói nguyên tử ở *trạng thái cơ bản*. Số lượng tử n tăng lên, giá trị âm của năng lượng electron trở nên bé hơn. Khi nguyên tử hiđro có electron chiếm các giá trị năng lượng này, người ta nói rằng *nguyên tử ở trạng thái bị kích động*. Khi n = ∞, E = 0, electron tách khỏi hạt nhân một khoảng vô cực, nghĩa là nguyên tử hiđro được ion hóa.

Khi phóng điện qua khí hiđro, electron trong các nguyên tử hiđro được cung cấp năng lượng sẽ nhảy từ quỹ đạo có mức năng lượng thấp nhất (quỹ đạo K, n = 1) lên các quỹ đạo xa có mức năng lượng cao hơn (quỹ đạo L, n = 2 ; quỹ đạo M, n = 3, quỹ đạo N, n = 4 v.v...). Vì có vô số nguyên tử H nên có vô số cách nhảy như vậy. Nguyên tử H ở trạng thái bị kích động như vậy rất không bền, các electron ở trong đó có xu hướng nhanh chóng chuyển về các trạng thái bền hơn, nghĩa là các quỹ đạo có mức năng lượng thấp hơn.

Theo định đề thứ hai của Bo, quá trình electron chuyển như vậy phát ra năng lượng dưới dạng bức xạ, do đó cho các vạch quang phổ.

Giả sử một electron ở quỹ đạo xa có mức năng lượng E_{II} nhảy về quỹ đạo gần có mức năng lượng E_I thì lượng tử phát ra sẽ có năng lượng E :

$$E = h\nu = E_{II} - E_I = -\frac{2\pi^2 me^4}{n_{II}^2h^2} - (-\frac{2\pi^2 me^4}{n_I^2h^2})$$

$$E = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2})$$

và tần số ν của bức xạ :

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2})$$

Theo định nghĩa về số sóng $\nu' = \frac{1}{\lambda}$, mà $\nu = \frac{c}{\lambda}$ nên $\nu' = \frac{\nu}{c}$. Muốn tìm số sóng ta chia đẳng thức trên cho c.

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right)$$

Kết quả này phù hợp với công thức thực nghiệm của Banme :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_I^2} - \frac{1}{n_{II}^2}\right)$$

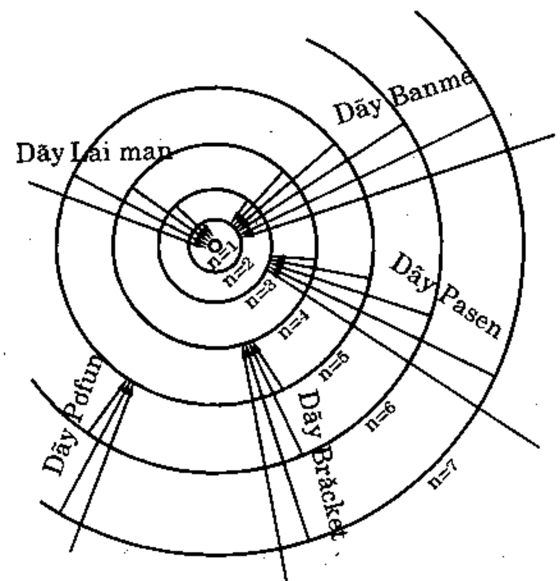
Ta tính được hằng số Ritbe :

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} = 109737$$

Giá trị này phù hợp với giá trị rút ra từ thực nghiệm.

Như vậy lí thuyết của Bo rất phù hợp với các kết quả thực nghiệm về quang phổ.

Những vạch trong dãy Banme của quang phổ nguyên tử hiđro sinh ra khi electron nhảy từ quỹ đạo ứng với $n \geq 3$ về quỹ đạo ứng với $n = 2$. Dãy Laiman sinh ra khi electron nhảy từ các quỹ đạo ứng với $n \geq 2$ về quỹ đạo ứng với $n = 1$. Dãy Pasen sinh ra khi electron nhảy từ các quỹ đạo ứng với $n \geq 4$ về quỹ đạo ứng với $n = 3$. Dãy Brăcket sinh ra khi electron nhảy từ các quỹ đạo ứng với $n \geq 5$ về quỹ đạo ứng với $n = 4$. Dãy Pơfun sinh ra khi electron nhảy từ các quỹ đạo ứng với $n \geq 6$ về quỹ đạo ứng với $n = 5$ (Hình 6). Còn cường độ của vạch trong các dãy quang phổ phụ thuộc vào xác suất nhảy của electron từ quỹ đạo này về quỹ đạo kia.



Hình 6 – Sự phát sinh các dãy quang phổ nguyên tử hiđro theo thuyết Bo

Dù rằng những định đề được đưa một cách độc đoán, thuyết Bo đã giải thích rất thành công quang phổ của nguyên tử hiđro và của những ion tương tự (nghĩa là chỉ có một electron). Đối với những ion này các công thức của Bo vẫn áp dụng được với điều kiện có tính đến khối lượng và điện tích của hạt nhân của chúng.

Nhưng thuyết Bo không giải thích được hiệu ứng Ziman (Zeeman) nghĩa là sự phức tạp của quang phổ khi đặt nguyên tử trong từ trường. Để khắc phục khó khăn đó, nhà vật lí người Đức là Xommơfen (A.Sommerfeld, 1868 – 1951) đã bổ sung thuyết Bo bằng cách đưa thêm những quỹ đạo elip ngoài quỹ đạo tròn và đưa ra các số lượng tử khác ngoài số lượng tử chính để mô tả trạng thái năng lượng của electron trong nguyên tử và đã giải thích được hiệu ứng Ziman. Tuy nhiên thuyết Bo – Xommơfen không giải thích được thật chi tiết quang phổ của các nguyên tử nhiều electron. Bởi vậy mẫu nguyên tử của Bo cần được thay thế bằng những quan điểm hiện đại của cơ học lượng tử.

Muốn hiểu được các quan điểm này, chúng ta tìm hiểu trước hết bản chất hai mặt của các hạt vi mô.

Bản chất sóng và hạt của các hạt vi mô

Photon vừa có bản chất sóng, nghĩa là có tần số dao động ν và tốc độ chuyển động c, vừa có bản chất hạt, nghĩa là có khối lượng m và cùng tốc độ chuyển động c.

Theo hệ thức tương quan giữa khối lượng và năng lượng của Anhstanh :

$$E = mc^2$$

và thuyết lượng tử $E = h\nu$

ta có : $h\nu = mc^2$

hay : $h\dfrac{c}{\lambda} = mc^2$

Vậy : $\lambda = \dfrac{h}{mc}$

Hệ thức này cho thấy bản chất sóng và hạt của bức xạ. Câu hỏi đặt ra là có phải đó là tính chất riêng của photon hay không ?

Tiếp tục phát triển thuyết lượng tử, năm 1924 nhà vật lí người Pháp là Đơ Brơi (L. de Broglie, 1892 – 1987, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1929) đưa ra giả thuyết là *không phải chỉ có photon mới có bản chất sóng mà những hạt vi mô, như electron chẳng hạn cũng có tính chất đó.* Chuyển động của các hạt vi mô có thể xem là chuyển động sóng, bước sóng của chuyển động đó tuân theo một hệ thức giống với hệ thức của photon về sau được gọi là *hệ thức Đơ Brơi* :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \text{ hay } \lambda = \frac{h}{p},\ p = mv$$

Ở đây, v là tốc độ chuyển động của hạt, p là xung lượng.

Ví dụ : Electron có khối lượng là $9{,}11.10^{-28}g$ ở $300°K$ chuyển động với tốc độ $1{,}2.10^{7}cm/s$, sẽ có bước sóng 61Å.

Với những hạt vĩ mô, nghĩa là hạt mắt trông thấy được, chẳng hạn như hòn bi hoặc cả đến hạt bụi, do khối lượng của chúng quá lớn so với electron nên bước sóng của chúng bé đến mức không thể đo được.

Ba năm sau, quan niệm về bản chất sóng của electron đã được Đêvixơn và Giecmơ (C.Davisson và L.Germer) chứng minh bằng thực nghiệm. Khi chiếu chùm electron qua bản tinh thể rất mỏng của kim loại, hai ông nhận thấy có hiện tượng nhiễu xạ electron giống như khi chiếu tia Rơnghen qua tinh thể. Ngày nay hiện tượng nhiễu xạ của chùm electron đã trở thành một phương tiện được dùng rộng rãi để nghiên cứu kiến trúc của các chất. Hiện tượng nhiễu xạ electron cũng như hiện tượng giao thoa của nó chỉ có thể giải thích được khi thừa nhận tính chất sóng của electron. Hơn nữa bước sóng của electron mà người ta quan sát được bằng thực nghiệm lại rất phù hợp với bước sóng tính theo hệ thức Đơ Brơi. Thành tựu về kính hiển vi điện tử là bằng chứng mạnh mẽ nhất cho thấy bản chất sóng của chuyển động electron.

Vậy electron cũng có bản chất sóng - hạt như photon. Tính chất hai mặt đó sẽ được thấy rõ hơn qua nguyên lí bất định do nhà vật lí người Đức là Hâyxenbe (W.Heisenberg, 1901 - 1976, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1932) đề ra năm 1927.

Nguyên lí bất định Hâyxenbe

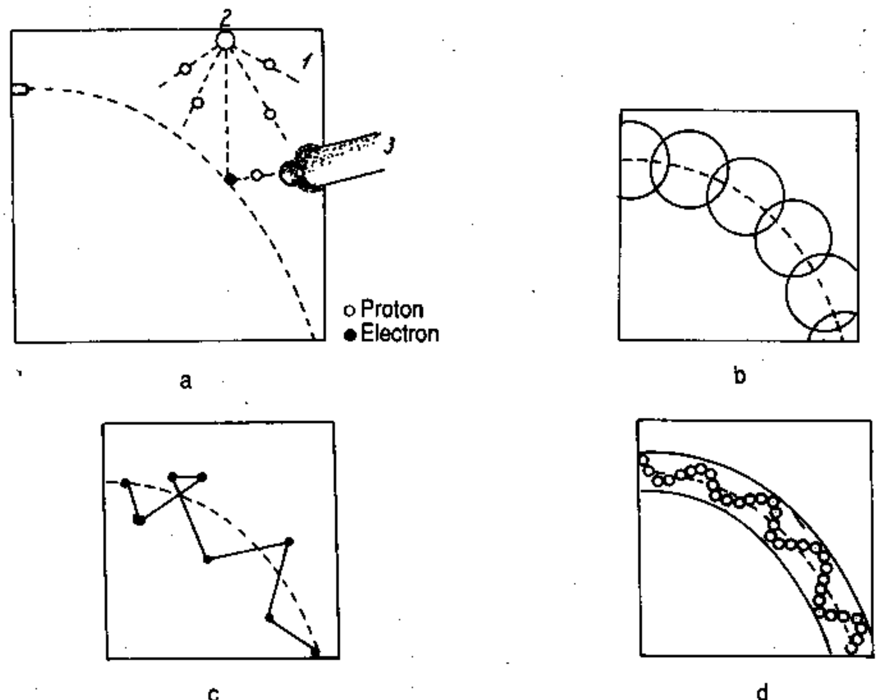
Để hình dung cụ thể nguyên lí bất định Hâyxenbe, chúng ta làm một thí nghiệm tưởng tượng như sau :

Giả sử có một chùm electron lí tưởng có thể bắn ra chỉ một electron duy nhất theo hướng nằm ngang và chĩa vào một buồng chân không tuyệt đối với một tốc độ nào đó. Giả sử có một nguồn sáng cũng lí tưởng, nghĩa là có thể phóng ra photon với năng lượng và số lượng tùy ý muốn của chúng ta và có một kính hiển vi lí tưởng cho phép quan sát electron duy nhất đó (Hình 7a).

Thoạt đầu electron chuyển động theo đường parabon dưới tác dụng của trọng trường. Khi va chạm phải photon có khối lượng gần tương đương, electron sẽ đi chệch đường và thay đổi tốc độ. Quan sát electron sau những khoảng thời gian kế tiếp nhau sẽ thấy nó chuyển động theo đường zic zắc vì chạm phải nhiều photon.

Giảm năng lượng ($h\nu$) của photon ta có làm giảm ảnh hưởng của những va chạm đó. Nhưng như vậy bước sóng λ của bức xạ tăng lên và việc xác định vị trí của electron trở nên kém chính xác hơn vì khả năng cho phép của kính hiển vi giảm xuống (sai số nhiễu xạ sẽ lớn đối với bức xạ có bước sóng lớn hơn). Vậy dùng bức xạ có tần số thấp, người ta có thể biết được chính xác tốc độ electron nhưng không biết được chính xác vị trí của nó (Hình 7b).

Mặt khác dùng bức xạ có bước sóng bé, nghĩa là gồm những photon có năng lượng lớn, sai số nhiễu xạ trong kính hiển vi sẽ không lớn, nhưng mỗi va chạm với photon có ảnh hưởng lớn đến tốc độ của electron. Vậy dùng bức xạ đó, người ta có thể biết được chính xác vị trí của electron nhưng không biết chính xác tốc độ của nó (Hình7c).



Hình 7 - Thí nghiệm tưởng tượng về nguyên lí bất định

Tương tự như trên, bức xạ có bước sóng trung bình chỉ làm thay đổi một ít tốc độ của electron và đường đi của nó cũng có thể xác định được tương đối chính xác hơn, nên chỉ còn lại một giải bất định hẹp (Hình 7d).

Hâyxenbe chứng minh rằng tích của độ bất định về vị trí ($\Delta\tau$) và độ bất định về tốc độ (Δv) không thể bé hơn $\frac{h}{m}$:

$$\Delta\tau.\Delta v \geq \frac{h}{m}$$

Theo Hâyxenbe, trong quy mô nguyên tử không nên nói một cách chính xác toán học rằng đường đi của hạt mà phải có một giải bất định trong đó hạt chuyển động khắp toàn vùng của các vị trí có thể có được. Bởi thế chỉ nên nói đến xác suất tìm thấy hạt ở chỗ nào, tại lúc nào đó và nguyên lí bất định Hâyxenbe có thể được phát biểu : *"Về nguyên tắc không thể xác định chính xác cả vị trí lẫn tốc độ của các hạt thuộc quy mô nguyên tử"*. Chẳng hạn nếu chúng ta muốn xác định vị trí của electron với độ chính xác là 0,05 Å thì theo nguyên lí đó độ bất định về tốc độ sẽ là :

$$\Delta v = \frac{6.10^{-27}}{5.10^{-10}.9.20^{-28}} \sim 10^{10} cm/s$$

Độ bất định về tốc độ của electron ở đây gần bằng tốc độ của ánh sáng, nghĩa là bằng hoặc lớn hơn tốc độ thật mà electron có thể có. Tóm lại, tốc độ của electron xác định được là không chính xác cho nên không thể nói rằng có một đường đi rõ ràng như thuyết Bo. Theo nguyên lí bất định, khái niệm quỹ đạo electron của Bo và Xommơfen trở thành vô nghĩa và đối với electron chỉ nên nói đến xác suất tìm thấy electron ở chỗ nào, tại một lúc nào đó.

Cơ học lượng tử và phương trình sóng Scrôđingơ

Công trình của Đơ Brơi đã đặt nền móng cho môn cơ học mới được gọi là *cơ học lượng tử*. Cơ học lượng tử nghiên cứu chuyển động của các hạt vi mô, nó khác với môn cơ học nghiên cứu chuyển động của các hạt vĩ mô gọi là *cơ học cổ điển*. Cơ sở của cơ học cổ điển là những định luật của Niutơn (I.Newton, 1643 - 1727, nhà vật lí người Anh) nên môn cơ học này được gọi là *cơ học Niutơn*. Còn cơ sở của cơ học lượng tử là phương trình sóng do nhà vật lí người Áo là Scrôđingơ (E.Schrodinger, 1887 – 1961, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1933) đề ra năm 1926. Toàn bộ vấn đề lí thuyết hiện đại về nguyên tử và phân tử là giải *phương trình sóng Scrôđingơ* cho các hệ đó.

Phương trình sóng Scrôđingơ mô tả chuyển động của một hạt trong không gian có dạng như sau :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

Ở đây h là hằng số Pơlăng, m là khối lượng của hạt, V là thế năng của hạt, E là năng lượng toàn phần, x, y, z là các toạ độ, ψ (pơxi) là hàm sóng. Bản thân hàm sóng ψ không có ý nghĩa vật lí gì nhưng ψ^2 có một ý nghĩa quan trọng là xác suất tìm thấy hạt tại một điểm nào đó trong không gian.

Đối với nguyên tử hiđro, nguyên tử đơn giản nhất gồm hạt nhân mang một điện tích dương +e và một electron mang một điện tích âm -e, phương trình sóng có dạng :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{e^2}{r})\psi = 0$$

Ở đây r là khoảng cách từ electron đến hạt nhân.

Giải phương trình sóng Scrôđingơ có nghĩa là tìm các hàm sóng Ψ thích hợp thỏa mãn phương trình sóng đó và các giá trị E tương ứng. Bài toán này chỉ có thể giải được một cách chính xác cho trường hợp nguyên tử hiđro và các ion tương tự có một electron còn đối với nguyên tử và phân tử có nhiều electron, bài toán trở nên rất phức tạp và chỉ có thể giải được một cách gần đúng. Các kết quả thu được đều phù hợp với thực nghiệm.

Các số lượng tử trong thuyết Bo-Xommơfen được đưa ra một cách giả thiết còn trong cơ học lượng tử các số lượng tử là những kết quả toán học xuất hiện hiển nhiên khi giải phương trình sóng Scrôđingơ. Các số lượng tử đó là :

Số lượng tử chính n. Đây là những số nguyên tròn, dương và gồm từ 1, 2, 3, 4 trở lên. Số lượng tử này xác định năng lượng của electron trong nguyên tử hiđro theo một công thức giống với công thức của Bo trước đây :

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2}$$

Số lượng tử phụ l. Số lượng tử phụ l xác định momen động lượng M của electron (M = mvr) theo công thức :

$$M = \frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$$

Nó gồm các giá trị từ 0 đến n-1, nghĩa là : 0, 1..., n-1. Như vậy ứng với một giá trị của n sẽ có n giá trị của l.

Ví dụ : Khi n = 1 , có một giá trị của l = 0 ; khi n = 2 , có hai giá trị của l là l = 0 và l = 1 v.v...

Số lượng tử từ m. Như chúng ta đã biết momen động lượng của electron là một vectơ. Hướng của vectơ được xác định bởi số lượng tử từ. Hình chiếu M_z của momen động lượng của electron lên trên một trục có các giá trị :

$$M_z = \frac{h}{2\pi}m$$

Số lượng tử từ m gồm các giá trị từ -l đến +l kể cả số không, nghĩa là : −l, −l + 1,... 0. 1,..., l - 1, l. Như vậy ứng với một giá trị l có 2l + 1 giá trị của m.

Ví dụ : Khi l = 1, m có thể có ba giá trị : -1, 0, +1 khi l = 2, m có thể có năm giá trị : −2, −1, 0, +1, +2.

Tóm lại, ứng với một giá trị của n có n^2 giá trị của m.

Như vậy mỗi trạng thái của electron ở trong nguyên tử được đặc trưng bằng ba số lượng tử n, l và m. Trong thuyết Bo, mỗi một bộ ba số lượng tử đó xác định một quỹ đạo tròn hay elip của electron. Cơ học lượng tử cho phép xác định chính xác xác suất tìm thấy electron ở hai điểm bất kì trong nguyên tử nhưng không chỉ ra cách dời chỗ của electron từ điểm này sang điểm kia. Nói cách khác, cơ học lượng tử không chấp nhận khái niệm quỹ đạo của electron mà thay khái niệm đó bằng cách mô tả những chỗ mà electron có xác suất tìm thấy lớn nhất. Vùng không gian của nguyên tử mà ở đó có xác suất tìm thấy electron lớn nhất được gọi là *obitan nguyên tử.* Mỗi obitan nguyên tử này được đặc trưng bằng một bộ ba số lượng tử n, l và m. Người ta phân biệt các obitan dựa vào các giá trị của n và l. Để khỏi nhầm lẫn, người ta thay các giá trị của l bằng các chữ cái:

l	:	0	1	2	3	4	5
chữ cái	:	s	p	d	f	g	h

Bốn chữ cái s, p, d và f là những chữ cái đứng đầu bốn tính từ tiếng Anh mà các nhà quang phổ dùng để mô tả các dãy hoàn toàn khác nhau của quang phổ : sharp nghĩa là rõ, principal là chính, diffuse là khuyếch tán, fundamental là cơ bản. Nhưng ở đây những chữ cái đó chỉ dùng để phân biệt chứ không nói lên ý nghĩa nào của obitan cả. Những chữ g, h tiếp theo được lấy theo thứ tự đứng sau f trong bảng chữ cái.

Bảng 2

Các số lượng tử và các obitan nguyên tử

n	l	obitan	m	Số obitan
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
	1	2p	+1, 0, -1	3
3	0	3s	0	1
	1	3p	+1, 0, -1	3
	2	3d	+2, +1, 0, -1, -2	5
4	0	4s	0	1
	1	4p	+1, 0, -1	3
	2	4d	+2, +1, 0, -1, -2	5
	3	4f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	7

Obitan nguyên tử

Để hiểu rõ khái niện obitan, chúng ta xét một số kết quả quan trọng có được khi giải phương trình sóng Scrôdingơ cho nguyên tử hidro (Bảng 3).

Bảng 3

Những obitan quan trọng nhất của nguyên tử H

obitan	$R_{nl}(r)$	$\phi_{lm}(\theta\,.\,\varphi)$
1s	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2s	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_z$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
$2p_x$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi$
$2p_y$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi$

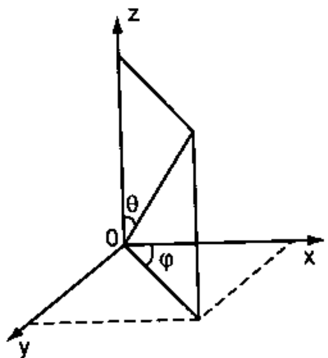
r là khoảng cách từ electron đến hạt nhân nguyên tử, tính bằng đơn vị nguyên tử (một đơn vị này bằng 0,529 Å).

Những hàm sóng được biểu diễn bằng hàm tọa độ cầu mà gốc là hạt nhân nguyên tử (hình 8).

Mỗi hàm sóng là tích của hai phần :

$R_{nl}(r)$ và $\phi_{lm}(\theta, \varphi)$.

$R_{nl}(r)$ gọi là phần bán kính và phụ thuộc vào khoảng cách r của electron đến hạt nhân $\phi_{lm}(\theta, \varphi)$ gọi là phần góc và phụ thuộc vào các góc θ và φ.

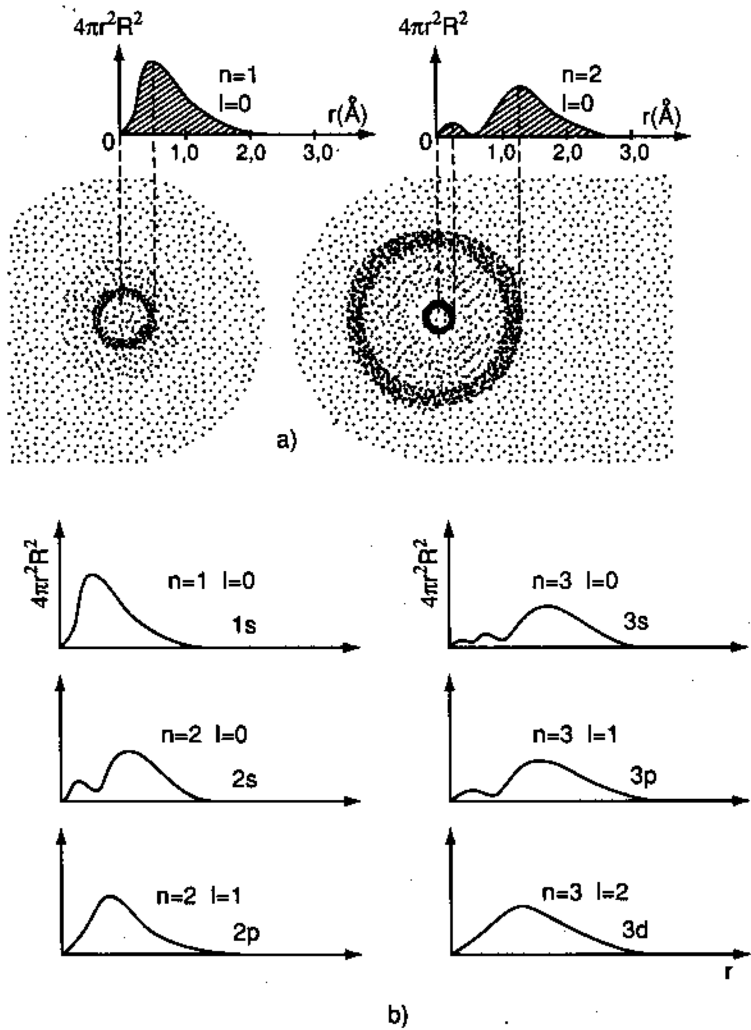


Hình 8-Quan hệ giữa tọa độ cầu và tọa độ Đêcac
$x = r\sin\theta\cos\varphi$
$y = r\sin\theta\sin\varphi$
$z = r\cos\theta$

Vì hàm sóng ψ của các obitan nguyên tử là hàm không gian ba chiều, nó phụ thuộc vào ba biến r, θ và φ nên chúng ta không thể một lúc vẽ đường biểu diễn của toàn bộ hàm sóng đó. Muốn hình dung cụ thể hơn các obitan nguyên tử, người ta dùng hai cách: vẽ riêng đường biểu diễn của phần bán kính khi phần góc không đổi và vẽ riêng đường biểu diễn của phần góc khi phần bán kính không đổi.

Trong cách thứ nhất, người ta chia không gian ở xung quanh hạt nhân nguyên tử ra làm những lớp cầu đặc. Lớp cầu này có diện tích là $4\pi r^2$ (r là bán kính của lớp cầu) và có bề dày là dr nên có thể tích là $4\pi r^2 dr$. Xác suất tìm thấy electron ở trong các lớp cầu đó là $4\pi r^2 R^2 dr$. Xong vẽ đường biểu diễn sự phụ thuộc của xác suất đó theo r (Hình 9a). Các kết quả được trình bày trên hình 9b.

Các đường cong ở trên hình 9b biểu diễn sự phân bố xác



Hình 9 - Sự phân bố xác suất tìm thấy electron theo khoảng cách đến hạt nhân đối với các obitan nguyên tử

suất tìm thấy electron theo khoảng cách đến hạt nhân nguyên tử. Khoảng cách tại đó có xác suất cực đại là ứng với bán kính của quỹ đạo Bo của electron trong nguyên tử H.

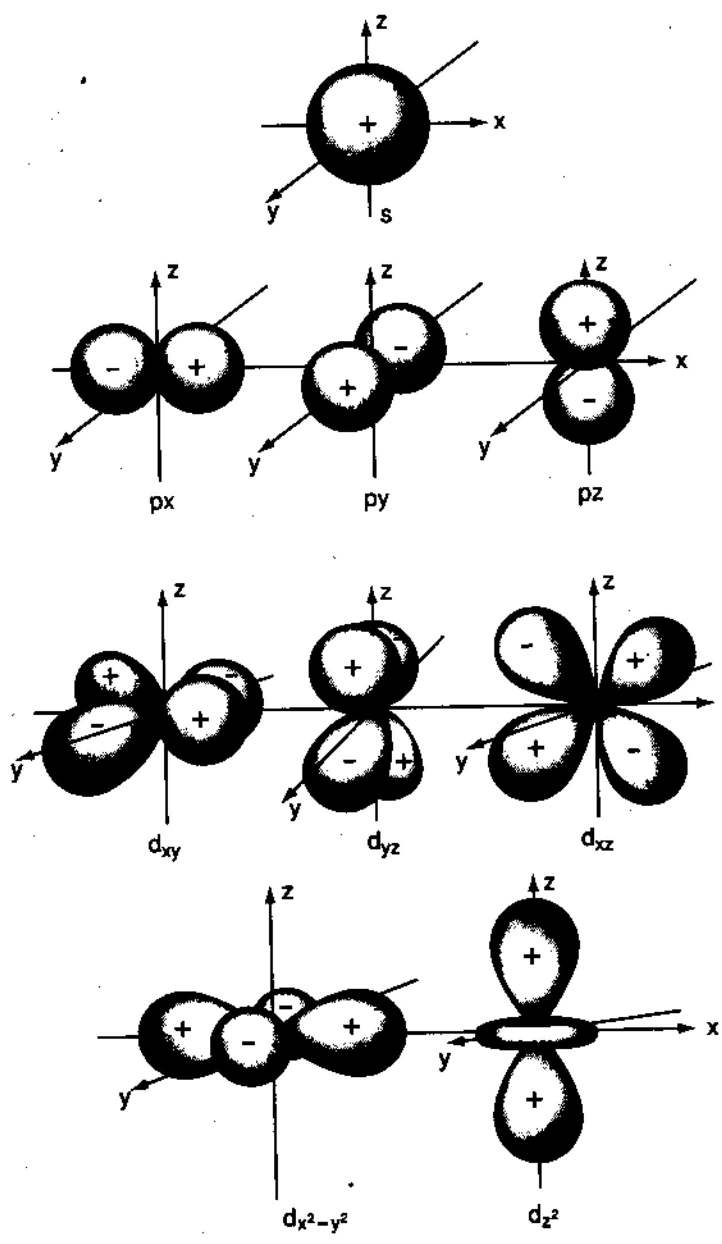
Chẳng hạn cực đại của xác suất của obitan 1s ứng với r bằng 0,529 Å là bán kính của quỹ đạo tròn có năng lượng bé nhất trong nguyên tử H.

Dạng của obitan nguyên tử

Trong cách thứ hai, người ta vẽ đường biểu diễn sự phụ thuộc của phần góc ϕ của hàm sóng vào các góc θ và φ khi r không đổi. Ở đây r được chọn như thế nào để bề mặt được biểu diễn sẽ giới hạn một thể tích bao gồm 90 - 95% xác suất tìm thấy electron. Các kết quả được trình bày trên hình 10.

Các kết quả cho thấy sự phân bố xác suất tìm thấy electron và các mặt giới hạn thu được cũng chính là hình dạng của các obitan nguyên tử.

Hàm sóng của obitan nguyên tử s không phụ thuộc vào góc nên các obitan s có dạng hình cầu, tâm là hạt nhân của nguyên tử, nghĩa là gốc của tọa độ. Các obitan p đều có dạng hai quả cầu tiếp giáp với nhau ở gốc tọa độ của chúng lần lượt nằm trên các trục x, y, z. Obitan p_x nằm dọc theo trục x, obitan p_y nằm dọc theo trục y và obitan p_z nằm dọc theo trục z. Trong 5 obitan d ba obitan d_{xy}, d_{xz} và d_{yz} giống với nhau hơn còn hai obitan d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ thì hơi khác. Ba obitan d_{xy}, d_{xz} và d_{yz} đều gồm 4 quả cầu tiếp giáp với nhau ở gốc tọa độ trong đó cứ hai quả cầu một có tâm nằm trên đường phân giác của các góc tạo nên bởi hai trục tọa độ. Ví dụ như tâm của bốn quả cầu của obitan d_{xy}



Hình 10 - Hình dạng của các obitan nguyên tử

nằm trên hai đường phân giác của các góc tạo nên bởi trục x và trục y.Obitan $d_{x^2-y^2}$ cũng gồm có bốn quả cầu tiếp giáp với nhau ở gốc tọa độ, nhưng tâm của chúng nằm ngay trên trục x và trục y. Còn obitan z^2 gồm có hai quả cầu tiếp giáp với nhau ở gốc tọa độ, tâm nằm trên trục z và một vành tròn nằm trong mặt phẳng xy.

Trên các mặt giới hạn biểu diễn hình dạng của các obitan nguyên tử người ta thường ghi dấu + và - của hàm sóng ψ. Việc ghi dấu này có ý nghĩa quan trọng khi xét liên kết hóa học giữa các nguyên tử.

Nguyên tử nhiều electron

Như trên đã nhận xét, phương trình sóng Scrôđingơ không thể giải được chính xác cho nguyên tử có từ hai electron trở lên mà chỉ có thể giải một cách gần đúng. Các kết quả thu được của phép giải gần đúng cũng phù hợp với thực nghiệm. Người ta nhận thấy các obitan của nguyên tử nhiều electron có hình dạng tương tự các obitan của nguyên tử hiđro, chỉ khác về độ lớn và năng lượng. Mỗi một obitan cũng được đặc trưng bằng một bộ ba số lượng tử giống như trường hợp nguyên tử hiđro. Số lượng tử chính n cũng có vai trò quyết định năng lượng của obitan nguyên tử, số lượng tử l cũng xác định hình dạng của obitan nhưng chỗ khác nhau ở đây là trong nguyên tử một electron, số lượng tử phụ l không xác định năng lượng của obitan nguyên tử nhưng trong nguyên tử nhiều electron thì có ảnh hưởng đến năng lượng. Bởi vậy trong nguyên tử nhiều electron, obitan 2s có năng lượng bé hơn obitan 2p, obitan 3s có năng lượng bé hơn obitan 3p, obitan 3p có năng lượng bé hơn 3d.

Nói chung năng lượng của các obitan trong nguyên tử nhiều electron được sắp xếp theo thứ tự gần đúng dưới đây :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 5d 4f 6p

Nghiên cứu quang phổ của các nguyên tố người ta thấy cần giả thiết thêm rằng electron có một đặc điểm nữa là sự tự quay chung quanh trục riêng của nó. Chuyển động đó được gọi là *spin* và làm cho electron có một momen động lượng riêng. Đây là một đặc điểm cơ bản của electron giống như điện tích và khối lượng của nó. Thực nghiệm cho thấy rằng hình chiếu của momen động lượng riêng của electron chỉ có thể có hai giá trị là $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ và $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. Dấu + và dấu − chỉ chiều tự quay khác nhau của electron. Bởi vậy ngoài ba số lượng tử n, l, m người ta đưa thêm *số lượng tử spin s*. Về sau người ta thấy số lượng tử spin cũng là một kết quả toán học xuất hiện khi giải phương trình sóng do nhà vật lí người Anh là Đirac (P.Dirac, 1902 - 1984, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1933) đưa ra năm 1929 giống như ba số lượng tử n, l và m xuất hiện khi giải phương trình sóng Scrôđingơ, trong đó chưa chú ý đến thuyết tương đối của Anhstanh.

Như vậy, trạng thái chuyển động của electron trong nguyên tử được phản ảnh một cách đầy đủ qua bốn số lượng tử, về hình thức giống như địa chỉ của một người xác định chỗ ở của người đó.

Trạng thái của electron trong nguyên tử nhiều electron tuân theo một định luật của cơ học lượng tử do nhà vật lí người Thụy Sĩ là Paoli (W.Pauli, 1900 - 1958, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1945) đề ra năm 1925 gọi là *nguyên lí ngoại trừ Paoli*. Theo nguyên lí đó "*trong một nguyên tử không thể có hai electron có cùng bốn số lượng tử như nhau*". Như vậy ứng với một obitan nguyên tử chỉ có thể có tối đa hai electron có số lượng tử spin $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$. Những obitan nguyên tử có cùng số lượng tử n hợp thành

một lớp electron, trong đó những obitan có cùng một số lượng tử l hợp thành một phân lớp electron. Phân lớp s có một obitan, phân lớp p có 3 obitan, phân lớp d có 5 obitan, nghĩa là một lớp ứng với một giá trị của n có n^2 obitan. Vậy số electron tối đa trong một lớp ứng với một giá trị của n là $2n^2$.

Ví dụ : Khi n = 1, lớp có một obitan và có tối đa 2 electron.

Khi n = 2, lớp có 4 obitan và có tối đa 8 electron.

Khi n = 3, lớp có 9 obitan và có tối đa 18 electron v.v...Các lớp electron thường được kí hiệu bằng các chữ cái K, L, M, N...ứng với các giá trị của n là 1, 2, 3, 4...

n	1	2	3	4	5	6	7
Lớp electron	K	L	M	N	O	P	Q

Cấu hình electron của nguyên tử và bảng tuần hoàn nguyên tố

Một kết quả rất quan trọng của lí thuyết về nguyên tử nhiều electron là làm sáng tỏ sự biến đổi tính chất hóa học của các nguyên tố theo số electron của nguyên tử và những mức năng lượng tương đối của các obitan nguyên tử. Muốn hiểu rõ điều đó, trước hết chúng ta xét *cấu hình electron* của nguyên tử các nguyên tố ở trạng thái khí. Để có cấu hình electron của nguyên tử một nguyên tố, người ta hình dung một hạt nhân với một điện tích nhất định, chung quanh hạt nhân là các obitan trống, rồi lần lượt xếp electron vào các obitan nguyên tử đó theo thứ tự từ obitan có năng lượng thấp đến obitan có năng lượng cao, nghĩa là theo dãy thứ tự năng lượng đã xét trên đây. Dãy thứ tự năng lượng đó, về mặt định tính, là đúng cho phần lớn nguyên tử trung hòa và có thể dùng để xây dựng cấu hình electron của nguyên tử của hầu hết nguyên tố. Khi được xếp trên obitan, electron tuân theo nguyên lí ngoại trừ Paoli, nghĩa là trên mỗi obitan chỉ có tối đa hai electron. Cần nhớ rằng, chung quanh nguyên tử không phải có sẵn những obitan trống giống như các "ô" xếp theo một thứ tự năng lượng nhất định. Khi nói rằng một electron được "xếp" hay "chiếm" một obitan nào đó, ta cần hiểu là electron ở vào một trạng thái năng lượng nào đó. Thật ra obitan nguyên tử chỉ có khi có electron ở trạng thái năng lượng đó.

Sau đây là vài ví dụ về cách xây dựng cấu hình electron của nguyên tử các nguyên tố hóa học. Nguyên tử O có điện tích hạt nhân Z = 8, nghĩa là có 8 electron ở xung quanh. Hai trong 8 electron được xếp trước hết vào obitan 1s có năng lượng thấp nhất, hai electron thứ ba và thứ tư được xếp vào obitan 2s và bốn electron còn lại được xếp vào các obitan 2p. Cấu hình electron của nguyên tử O được viết là $1s^2 2s^2 2p^4$. Những con số ghi ở bên phải và phía trên obitan nguyên tử chỉ số electron có trên obitan đó (tránh nhầm lẫn với số mũ trong số học). Trường hợp không ghi chữ số có nghĩa là obitan có một electron. Ví dụ : nguyên tử natri có cấu hình electron $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Với nguyên tử có nhiều electron, người ta thường chỉ viết cấu hình của những electron hóa trị ở những lớp ngoài cùng. Ví dụ : với nguyên tử Fe, người ta chỉ viết phần quan trọng của cấu hình electron của nguyên tử là $3d^6 4s^2$ và ngầm hiểu những obitan 1s, 2s, 2p, 3s và 3p ở bên trong đã được xếp đủ electron. Dưới đây là cấu hình electron của nguyên tử các nguyên tố ở trạng thái khí (bảng 4).

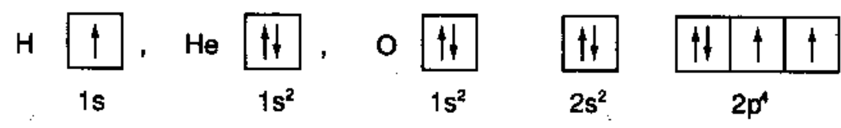
Cấu hình electron của nguyên tử còn thường được trình bày cụ thể hơn nữa bằng cách dùng ô vuông để chỉ obitan nguyên tử và mũi tên chỉ electron cùng với spin của nó.

Bảng 4

Cấu hình electron của nguyên tử của các nguyên tố

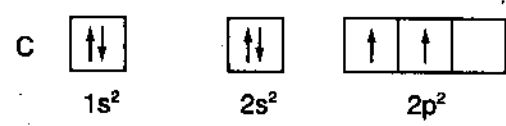
Số thứ tự nguyên tố	Nguyên tố	Cấu hình electron	Số thứ tự nguyên tố	Nguyên tố	Cấu hình electron
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1	H	$1s$	53	I	- $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$
2	He	$1s^2$	54	Xe	- $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$
3	Li	[He] $2s$	55	Cs	[Xe] $6s$
4	Be	- $2s^2$	56	Ba	- $6s^2$
5	B	- $2s^2\ 2p$	57	La	- $5d\ 6s^2$
6	C	- $2s^2\ 2p^2$	58	Ce	- $4f^2\ 6s^2$
7	N	- $2s^2\ 2p^3$	59	Pr	- $4f^3\ 6s^2$
8	O	- $2s^2\ 2p^4$	60	Nd	- $4f^4\ 6s^2$
9	F	- $2s^2\ 2p^5$	61	Pm	- $4f^5\ 6s^2$
10	Ne	- $2s^2\ 2p^6$	62	Sm	- $4f^6\ 6s^2$
11	Na	[Ne] $3s$	63	Eu	- $4f^7\ 6s^2$
12	Mg	- $3s^2$	64	Gd	- $4f^7\ 5d\ 6s^2$
13	Al	- $3s^2\ 3p$	65	Tb	- $4f^9\ 6s^2$
14	Si	- $3s^2\ 3p^2$	66	Dy	- $4f^{10}\ 6s^2$
15	P	- $3s^2\ 3p^3$	67	Ho	- $4f^{11}\ 6s^2$
16	S	- $3s^2\ 3p^4$	68	Er	- $4f^{12}\ 6s^2$
17	Cl	- $3s^2\ 3p^5$	69	Tm	- $4f^{13}\ 6s^2$
18	Ar	- $3s^2\ sp^6$	70	Yb	- $4f^{14}\ 6s^2$
19	K	[Ar] $4s$	71	Lu	- $4f^{14}\ 5d\ 6s^2$
20	Ca	- $4s^2$	72	Hf	- $4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$
21	Sc	- $3d\ 4s^2$	73	Ta	- $4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$
22	Ti	- $3d^2\ 4s^2$	74	W	- $4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$
23	V	- $3d^3\ 4s^2$	75	Re	- $4f^{14}\ 5d^5\ 6s^2$
24	Cr	- $3d^5\ 4s$	76	Os	- $4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$
25	Mn	- $3d^5\ 4s^2$	77	Ir	- $4f^{14}\ 5d^7\ 6s^2$
26	Fe	- $3d^6\ 4s^2$	78	Pt	- $4f^{14}\ 5d^9\ 6s$
27	Co	- $3d^7\ 4s^2$	79	Au	- $4f^{14}\ d5^{10}\ 6s$
28	Ni	- $3d^8\ 4s^2$	80	Hg	- $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$
29	Cu	- $3d^{10}4s$	81	Tl	-$4f^{14}\ 5d^{10}6s^2\ 6p$
30	Zn	- $3d^{10}\ 4s^2$	82	Pb	- $4f^{14}5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$
31	Ga	- $3d^{10}\ 4s^2\ 4p$	83	Bi	-$4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$
32	Ge	- $3d^{10}4s^2\ 4p^2$	84	Po	-$4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$
33	As	- $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$	85	At	-$4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^5$
34	Se	- $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$	86	Rn	- $4f^{14}5d^{10}\ 6s^2\ 6p^6$
35	Br	- $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$	87	Fr	[Rn] $7s$
36	Kr	- $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$	88	Ra	- s^2
37	Rb	[Kr] $5s$	89	Ac	- $6d\ 7s^2$
38	Sr	- $5s^2$	90	Th	- $6d^2\ 7s^2$
39	Y	- $4d\ 5s^2$	91	Pa	- $5f^2\ 6d\ 7s^2$
40	Zr	- $4d^2\ 5s^2$	92	U	- $5f^3\ 6d\ 7s^2$
41	Nb	- $4d^4\ 5s$	93	Np	- $5f^4\ 6d\ 7s^2$
42	Mo	- $4d^5\ 5s$	94	Pu	- $5f^6\ 7s^2$
43	Te	- $4d^5\ 5s^2$	95	Am	- $5f^7\ 7s^2$
44	Ru	- $4d^7\ 5s$	96	Cm	- $5f^7\ 6d\ 7s^2$
45	Rh	- $4d^8\ 5s$	97	Bk	- $5f^9\ 7s^2$
46	Pd	- $4d^{10}$	98	Cf	- $5f^{10}\ 7s^2$
47	Ag	- $4d^{10}\ 5s$	99	Es	- $5f^{11}\ 7s^2$
48	Cd	- $4d^{10}\ 5s^2$	100	Fm	- $5f^{12}\ 7s^2$
49	In	- $4d^{10}\ 5s^2\ 5p$	101	Md	- $5f^{13}\ 7s^2$
50	Sn	- $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$	102	No	- $5f^{14}\ 7s^2$
51	Sb	- $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$	103	Lw	- $5f^{14}\ 6d\ 7s^2$
52	Te	- $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$	104	Ku	- $5f^{14}\ 6d^2\ 7s^2$

Ví dụ. Cấu hình electron của các nguyên tử H,He và O là :

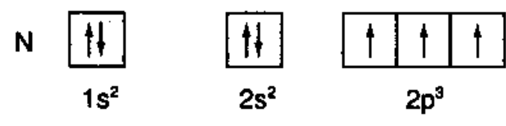


Ở đây cần chú ý một quy tắc nữa gọi là quy tắc *Hun* (F. Hund, nhà vật lí Đức sinh năm 1896) : *"Các electron trong một nguyên tử có xu hướng chiếm khắp các obitan có năng lượng như nhau như thế nào để tổng psin của chúng là cực đại"*

Chẳng hạn như trong cấu hình electron $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ của nguyên tử C, hai electron 2p được xếp trên hai obitan 2p và được coi là có spin như nhau :



trong cấu hình electron $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ của nguyên tử N, ba electron 2p được xếp trên cả 3 obitan 2p và được coi là spin như nhau :



Cấu hình electron của nguyên tử làm sáng tỏ *định luật tuần hoàn các nguyên tố hóa học* do Menđêleep đưa ra năm 1869. Ngày nay định luật đó có thể được phát biểu một cách chính xác như sau :

"Tính chất của đơn chất cũng như tính chất và dạng của hợp chất của các nguyên tố hóa học biến đổi tuần hoàn theo điện tích hạt nhân".

Biểu hiện cụ thể của định luật này là *bảng tuần hoàn các nguyên tố* cũng do Menđêlêep đưa ra cùng năm đó. Lúc bấy giờ người ta chỉ mới biết được 63 nguyên tố. Tuy vậy trong bảng tuần hoàn của mình ông đã mạnh dạn trừ ra các ô trống dành cho những nguyên tố chưa biết và tài tình nhất là dựa vào định luật của mình ông đã tiên đoán rất chi tiết tính chất của một số nguyên tố chưa biết. Sau đó các nguyên tố này lần lượt được tìm ra và những tính chất chi tiết của chúng rất phù hợp với lời tiên đoán của Menđêlêep. Đó là những nguyên tố gali, scanđi và gecmani. Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học được sử dụng rộng rãi ngày nay, với trên 105 nguyên tố (bảng 1A), về cơ bản giống với bảng tuần hoàn do Menđêlêep đưa ra trước đây.

Bảng gồm có 7 *chu kì* nguyên tố. Chu kì 1 là một chu kì đặc biệt có hai nguyên tố. Nhưng chu kì 2 và 3 là chu kì bé, mỗi chu kì có 8 nguyên tố. Mỗi chu kì trên đây được xếp trên một hàng ngang. Những chu kì 4 và 5 là chu kì lớn, mỗi chu kì có 18 nguyên tố và được xếp trên hai hàng ngang. Chu kì 6 cũng là chu kì lớn có 32 nguyên tố

và được xếp trên hai hàng ngang. Mười bốn nguyên tố mới xuất hiện ở chu kì này được xếp vào cùng một ô với nguyên tố La và gọi là các *lantanoit*. Chu kì 7 giống với chu kì 6, nghĩa là cũng có thêm 14 nguyên tố mới xuất hiện được xếp vào cùng một ô với nguyên tố Ac và gọi là các *actinoit*, nhưng chu kì này chưa kết thúc. Các lantanoit và actinoit thường được viết thành hai hàng riêng ở phía dưới của bảng tuần hoàn các nguyên tố.

Do cách sắp xếp các chu kì nguyên tố như vậy bảng tuần hoàn có 8 cột đứng được đánh số từ I đến VIII. Các nguyên tố ở trong một cột gọi là *nhóm nguyên tố*. Mỗi nhóm được phân ra làm phân nhóm chính (A) và phân nhóm phụ (B). Hai phân nhóm được viết tách riêng ở hai phía của cột đứng. Phân nhóm A bao gồm nguyên tố của chu kì bé và chu kì lớn nên gồm có nhiều nguyên tố hơn phân nhóm B chỉ bao gồm nguyên tố của chu kì lớn (thường là 3 nguyên tố).

Ví dụ : Trong nhóm I, phân nhóm IA gồm các kim loại kiềm Li, Na, K, Rb, Cs và Fr ; phân nhóm IB gồm các kim loại Cu, Ag và Au.

Để hiểu rõ cấu tạo của bảng tuần hoàn các nguyên tố, chúng ta dãng dài bảng đó sao cho mỗi chu kì dù bé hay lớn được xếp trên một hàng ngang. Tuy nhiên để cho bảng không quá dài, người ta viết riêng các lantanoit và actinoit thành hai hàng ngang ở phía dưới của bảng (1B). Bảng dài này gồm 18 cột, mỗi cột vẫn giữ số thứ tự như trong bảng ngắn. Những nguyên tố xếp trong cùng một cột họp thành một nhóm. Nhóm nguyên tố trong bảng dài có nghĩa tương đương với phân nhóm nguyên tố trong bảng ngắn. Bảng tuần hoàn dạng dài này ngày nay được sử dụng rất phổ biến.

Nhìn vào cấu hình electron của nguyên tử các nguyên tố trên bảng tuần hoàn đó ta thấy mỗi chu kì bắt đầu từ việc xếp electron vào obitan s. Chu kì 1 chỉ có hai nguyên tố là H và He vì electron của nguyên tử của chúng được xếp lần lượt vào obitan 1s, mỗi obitan có tối đa 2 electron. Electron thứ ba của nguyên tử Li được xếp vào obitan 2s và mở đầu một chu kì mới. Lớp obitan thứ hai này (lớp L, n = 2) có một obitan 2s và 3 obitan 2p, nghĩa là có tối đa 8 electron. Bởi vậy chu kì 2 có 8 nguyên tố bắt đầu từ Li với cấu hình electron của nguyên tử $1s^2$ 2s đến Be, B, C, N, O, F và kết thúc ở Ne với cấu hình electron của nguyên tử $1s^22s^22p^6$. Chu kì 3 cũng có 8 nguyên tố bắt đầu từ Na với cấu hình electron của nguyên tử $1s^22s^22p^63s$ và kết thúc ở Ar với cấu hình electron nguyên tử $1s^22s^22p^63s^23p^6$. Nhìn vào dãy thứ tự năng lượng các obitan nguyên tử ta thấy obitan 4s có năng lượng bé hơn obitan 3d nên nguyên tố tiếp theo sau Ar (có Z = 19) là K (có Z = 20) có cấu hình electron của nguyên tử là $1s^22s^22p^63s^23p^64s$ và K mở đầu chu kì thứ 4 mặc dù lớp obitan thứ 3 (lớp M, n = 3) chưa được xếp đủ electron. Đến Ca, electron được xếp đủ vào obitan 4s, sau đó các electron lần lượt xếp vào các obitan 3d. Năm obitan 3d có tối đa 10 electron, cho nên 10 nguyên tố kim loại là Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu và Zn xuất hiện ở trong chu kì 4 này. Những nguyên tố này được gọi là *kim loại chuyển tiếp* (dãy thứ nhất). Sau đó chu kì được tiếp tục hoàn thành do các electron tiếp theo được xếp vào các obitan 4p cho đến đủ. Bởi vậy chu kì 4 gồm có 18 nguyên tố, các electron trong nguyên tử được lần lượt xếp đủ vào các obitan 4s, 3d và 4p. Trong chu kì 5, các obitan 5s, 4d và 5p được xếp đủ electron giống như trong chu kì 4 nên chu kì này cũng có 18 nguyên tố. Chu kì 6 khác với chu kì 4 và chu kì 5 ở chỗ sau khi electron xếp vào obitan 6s ở Cs rồi Ba và một electron tiếp theo xếp vào 5d ở La thì các obitan 4f được lần lượt xếp đủ electron ; có tất cả 7 obitan 4f nên ở đây xuất hiện 14 nguyên tố từ Ce đến Lu. Dãy nguyên tố này không ứng với dãy nguyên tố nào ở các chu kì trên, có tính chất rất giống với La (lantan) được xếp cùng một ô với lantan và gọi là

Bảng 1B

BẢNG TUẦN HOÀN NGUYÊN TỐ HÓA HỌC (dạng dài)

Chú giải: 92 **U** 238,029 $5f^36d^17s^2$ Uran — Số thứ tự nguyên tử (92); Kí hiệu nguyên tố (U); Khối lượng nguyên tử (238,029); Cấu hình electron ($5f^36d^17s^2$); Tên nguyên tố (Uran)

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	IIIA
1	1 **H** 1,0079 $1s^2$ Hidro																**H**	2 **He** 4,00260 $1s^2$ Heli
2	3 **Li** 6,941 $2s^1$ Liti	4 **Be** 9,01218 $2s^2$ Berili											5 **B** 10,81 $2s^22p^1$ Bo	6 **C** 12,011 $2s^22p^2$ Cacbon	7 **N** 14,0067 $2s^22p^3$ Nitơ	8 **O** 15,9994 $2s^22p^4$ Oxi	9 **F** 18,99840 $2s^22p^5$ Flo	10 **Ne** 20,179 $2s^22p^6$ Neon
3	11 **Na** 22,98977 $3s^1$ Natri	12 **Mg** 24,305 $3s^2$ Magie											13 **Al** 26,98154 $3s^23p^1$ Nhôm	14 **Si** 28,086 $3s^23p^2$ Silic	15 **P** 30,97376 $3s^23p^3$ Photpho	16 **S** 32,06 $3s^23p^4$ Lưu huỳnh	17 **Cl** 35,453 $3s^23p^5$ Clo	18 **Ar** 39,948 $3s^23p^6$ Agon
4	19 **K** 39,098 $4s^1$ Kali	20 **Ca** 40,08 $4s^2$ Canxi	21 **Sc** 44,9559 $3d^14s^2$ Scandi	22 **Ti** 47,90 $3d^24s^2$ Titan	23 **V** 50,9414 $3d^34s^2$ Vanađi	24 **Cr** 51,996 $3d^54s^1$ Crom	25 **Mn** 54,9380 $3d^54s^2$ Mangan	26 **Fe** 55,847 $3d^64s^2$ Sắt	27 **Co** 58,9332 $3d^74s^2$ Coban	28 **Ni** 58,7 $3d^84s^2$ Nitơ	29 **Cu** 63,546 $3d^{10}4s^1$ Đồng	30 **Zn** 65,38 $3d^{10}4s^2$ Kẽm	31 **Ga** 69,72 $4s^14p^1$ Gali	32 **Ge** 72,59 $4s^24p^2$ Gecmani	33 **As** 74,9216 $4s^24p^3$ Asen	34 **Se** 78,96 $4s^24p^4$ Selen	35 **Br** 79,904 $4s^24p^5$ Brom	36 **Kr** 83,80 $4s^24p^6$ Kripton
5	37 **Rb** 85,4678 $5s^1$ Rubidi	38 **Sr** 87,62 $5s^2$ Stronti	39 **Y** 88,9059 $4d^15s^2$ Ytri	40 **Zr** 91,22 $4d^25s^2$ Ziconi	41 **Nb** 92,9064 $4d^45s^1$ Niobi	42 **Mo** 95,94 $4d^55s^1$ Molipđen	43 **Tc** 98,9062 $4d^65s^2$ Tecnexi	44 **Ru** 101,07 $4d^75s^1$ Ruteni	45 **Rh** 102,9055 $4d^85s^1$ Rodi	46 **Pd** 106,4 $4d^{10}5s^0$ Palađi	47 **Ag** 107,868 $4d^{10}5s^1$ Bạc	48 **Cd** 112,40 $4d^{10}5p^2$ Catmi	49 **In** 114,82 $5s^25p^1$ Indi	50 **Sn** 118,69 $5s^25p^2$ Thiếc	51 **Sb** 121,75 $5s^25p^3$ Antimon	52 **Te** 127,60 $5s^25p^4$ Telu	53 **I** 126,9045 $5s^25p^5$ Iot	54 **Xe** 131,30 $5s^25p^6$ Xenon
6	55 **Cs** 132,9054 $6s^1$ Xesi	56 **Ba** 137,84 $6s^2$ Bari	57 **La*** 138,9055 $5d^16s^2$ Lantan	72 **Hf** 178,49 $5d^26s^2$ Hafni	73 **Ta** 180,9479 $5d^36s^2$ Tantan	74 **W** 183,85 $5d^46s^2$ Vonfram	75 **Re** 186,207 $5d^56s^2$ Reni	76 **Os** 190,2 $5d^66s^2$ Osmi	77 **Ir** 192,22 $5d^76s^2$ Iriđi	78 **Pt** 195,09 $5d^96s^1$ Platin	79 **Au** 196,9665 $5d^{10}6s^1$ Vàng	80 **Hg** 200,59 $5d^{10}6s^2$ Thủy ngân	81 **Tl** 204,37 $6s^26p^1$ Tali	82 **Pb** 207,2 $6s^26p^2$ Chì	83 **Bi** 208,9804 $6s^26p^3$ Bitmut	84 **Po** (209) $6s^26p^4$ Poloni	85 **At** (210) $6s^26p^5$ Atatin	86 **Rn** (222) $6s^26p^6$ Rađon
7	87 **Fr** [223] $7s^1$ Franxi	88 **Ra** 226,0254 $7s^2$ Rađi	89 **Ac**** (227) $6d^17s^2$ Actini	104 **Ku** (261) $6d^27s^2$ Kusatovi	105 **(Ns)** Nienbo													

* Lantanoit													
58 **Ce** 140,12 $4f^15d^16s^2$ Xeri	59 **Pr** 140,9077 $4f^36s^2$ Prazeođim	60 **Nd** 144,24 $4f^46s^2$ Neođim	61 **Pm** (145) $4f^56s^2$ Prometi	62 **Sm** 150,4 $4f^66s^2$ Samari	63 **Eu** 151,96 $4f^76s^2$ Europi	64 **Gd** 157,25 $4f^75d^16s^2$ Gađolini	65 **Tb** 158,9254 $4f^96s^2$ Tecbi	66 **Dy** 162,50 $4f^{10}6s^2$ Dysprosi	67 **Ho** 164,9304 $4f^{11}6s^2$ Honmi	68 **Er** 167,26 $4f^{12}6s^2$ Ecbi	69 **Tm** 168,9342 $4f^{13}6s^2$ Tuli	70 **Yb** 173,04 $4f^{14}6s^2$ Ytecbi	71 **Lu** 174,97 $4f^{14}5d^16s^2$ Lutexi

** Actinoit													
90 **Th** 232,0381 $6d^27s^2$ Thori	91 **Pa** 231,0359 $5f^25d^17s^2$ Protactini	92 **U** 238,029 $5f^36d^17s^2$ Uran	93 **Np** 237,0482 $5f^46d^17s^2$ Neptuni	94 **Pu** (244) $5f^67s^2$ Plutoni	95 **Am** (243) $5f^77s^2$ Amerixi	96 **Cm** (247) $5f^76d^17s^2$ Curi	97 **Bk** (247) $5f^86d^17s^2$ Beckeli	98 **Cf** (251) $5f^{10}7s^2$ Califoni	99 **Es** (254) $5f^{11}7s^2$ Ensteni	100 **Fm** (257) $5f^{12}7s^2$ Fecmi	101 **Md** (258) $5f^{13}7s^2$ Menđelevi	102 **(No)** (255) $5f^{14}7s^2$ Nobeli	103 **(Lr)** (256) $5f^{14}6d^17s^2$ Lorenxi

các *lantanoit* (hay các nguyên tố họ lantan). Sau 14 nguyên tố lantanoit các obitan 5d được tiếp tục xếp electron cho đến đủ mười kim loại chuyển tiếp (dãy thứ hai) và rồi chu kì được hoàn thành nhờ electron xếp đủ vào các obitan 6p. Số nguyên tố của chu kì 6 lên đến 32. Chu kì 7 bắt đầu khi electron xếp vào obitan 7s. Sau khi một electron xếp vào obitan 6d ở Ac (actini), các electron tiếp theo xếp vào các obitan 5f. Ở đây cũng xuất hiện 14 nguyên tố tương tự như ở chu kì trên. Những nguyên tố này có tính chất giống Ac, được xếp vào cùng một ô với Ac gọi là các *actinoit* (hay các nguyên tố họ actini). Sau các actinoit người ta chỉ mới biết được một số ít nguyên tố như Ku (Kusatovi), Ns (Nienbo) v.v... Đây là những nguyên tố phóng xạ không có trong thiên nhiên và được tổng hợp nhân tạo bằng các phản ứng hạt nhân. Chúng rất không bền, thời gian tồn tại của chúng quá ngắn ngủi.

Như vậy rõ ràng là nguyên tử các nguyên tố trong chu kì n có n lớp electron và nguyên tử các nguyên tố trong một nhóm, trong đa số trường hợp, có số electron hóa trị ở các lớp ngoài cùng (electron tham gia tạo thành liên kết hóa học) giống nhau và trùng với số thứ tự của nhóm trong bảng tuần hoàn. Nguyên tử các nguyên tố trong một nhóm có cấu hình electron tương tự nhau. Những nguyên tố thuộc nhóm A là nguyên tố s và nguyên tố p (có electron xếp vào các obitan nguyên tử s và p) và được gọi là *nguyên tố điển hình* hay *nguyên tố không chuyển tiếp*. Những nguyên tố nhóm B là những nguyên tố d (có electron xếp vào các obitan nguyên tử d) và được gọi là *kim loại chuyển tiếp*. Các dãy lantanoit và actinoit trong các dãy kim loại chuyển tiếp là những nguyên tố f (có electron xếp vào các obitan nguyên tử f) và được gọi *kim loại chuyển tiếp của chuyển tiếp* (tên gọi này rất ít dùng, chỉ dùng khi phân loại các nguyên tố hóa học).

Năng lượng ion hóa

Dãy thứ tự năng lượng của các obitan nguyên tử đã trình bày trên đây cho ta thấy một cách định tính năng lượng tương đối giữa các obitan nguyên tử trong nguyên tử nhiều electron. Muốn hiểu chi tiết hơn tính chất hóa học của các nguyên tố, cần phải biết chính xác năng lượng đã liên kết electron ở trong nguyên tử của nguyên tố. Đó là *năng lượng ion hóa* của *nguyên tử và là năng lượng tối thiểu cần để tách một electron ra khỏi nguyên tử khí và do đó biến nguyên tử thành ion khí*. Vì trong pha khí, nguyên tử và ion đều được loại trừ hết mọi ảnh hưởng bên ngoài và năng lượng cần để gây nên sự ion hóa nguyên tử đúng bằng năng lượng đã liên kết electron ở trong nguyên tử. Năng lượng ion hóa đang nói ở đây là *năng lượng ion hóa thứ nhất*. Năng lượng ion hóa thứ hai, thứ ba, thứ tư... có được khi tách electron ra khỏi ion mang một, hai, ba đơn vị điện tích dương tương ứng. Bởi vậy năng lượng ion hóa thứ nhất luôn luôn bé hơn năng lượng ion hóa thứ hai, năng lượng ion hóa thứ hai bé hơn năng lượng ion hóa thứ ba...

Năng lượng ion hóa là một tính chất rất quan trọng của nguyên tử .Năng lượng ion hóa cũng như năng lượng của electron ở trong nguyên tử có thể xác định được từ các dữ kiện về quang phổ. Năng lượng ion hóa thường được kí hiệu là I và đo bằng *eV* (1*eV* tương đương với 23,06 *kcal/mol* hay 96,5 *kJ/mol*).

Dưới đây là năng lượng ion hóa của nguyên tử ở trạng thái khí một số nguyên tố (bảng 5) nhưng có ý nghĩa nhất đối với hóa học là năng lượng ion hóa thứ nhất.

Bảng 5

Năng lượng ion hóa của nguyên tử (bằng *eV*)

Z	Nguyên tố	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
1	H	13,595							
2	He	24,580	54,403						
3	Li	5,390	75,619	122,420					
4	Be	9,320	18,206	153,850	217,657				
5	B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127			
6	C	11,264	24,376	47,864	64,476	391,986	489,84		
7	N	14,54	29,605	47,426	77,450	97,863	551,925	666,83	
8	O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873	138,080	739,114	871,12
9	F	17,418	34,98	62,646	87,23	114,214	157,117	185,139	953,60
10	Ne	21,559	41,07	63,5	97,16	126,4	157,91		

Năng lượng ion hóa của một nguyên tử phụ thuộc vào những yếu tố : điện tích hạt nhân Z, số lượng tử chính n, mức độ chắn của các electron ở những lớp trong với hạt nhân và mức độ xâm nhập của electron bên ngoài vào các obitan bên trong.

Nếu nguyên tử chỉ gồm có hạt nhân và một electron, năng lượng ion hóa chỉ phụ thuộc vào điện tích hạt nhân và số lượng tử chính theo công thức tính năng lượng của electron trong nguyên tử H đã xét trước đây (xem mẫu nguyên tử H của Bo). Điện tích hạt nhân Z càng lớn và số lượng tử chính n càng bé, electron bị hạt nhân hút càng mạnh, càng khó tách ra nên năng lượng ion hóa càng lớn. Nếu trong nguyên tử ngoài electron đang xét còn có các electron khác thì ngoài lực hút của hạt nhân electron đang xét đó còn chịu lực đẩy của các electron khác còn lại. Kết quả là lực hút của hạt nhân đến electron đó giảm xuống dường như điện tích của hạt nhân giảm bớt một đại lượng nào đó. Đại lượng giảm đó nói lên mức độ các electron ở các lớp trong chắn giữa hạt nhân và electron đang xét, được gọi là *hằng số chắn* và thường được kí hiệu là S. Như vậy điện tích có tác dụng thật sự của hạt nhân không phải là Z mà là Z' = Z - S ; điện tích Z' được gọi là *điện tích hiệu dụng*. Rõ ràng là số lớp electron ở bên trong càng nhiều, hằng số chắn càng lớn và điện tích hiệu dụng của hạt nhân càng bé. Mặt khác theo cơ học lượng tử, một electron có thể ở bất kì chỗ nào trong không gian của nguyên tử . Ngay electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử cũng có lúc đi gần đến hạt nhân, nghĩa là electron ngoài chui qua các lớp electron bên trong đi đến gần hạt nhân. Sự xâm nhập như vậy làm tăng độ bền của liên kết giữa hạt nhân và electron. Người ta nhận thấy mức độ xâm nhập tới một lớp electron giảm theo trật tự s, p, d, f. Điều này phù hợp với trật tự năng lượng của obitan nguyên tử ns, np, nd, nf đã xét trước đây. Có thể nói rằng chính vì mức độ xâm nhập vào các lớp trong sâu hơn nên electron s chắn hạt nhân mạnh hơn electron p, electron p mạnh hơn electron d của cùng một lớp.

Ngoài các yếu tố kể trên, lực đẩy lẫn nhau giữa hai electron trên cùng một lớp cũng có ảnh hưởng lớn đến lực hút giữa electron và hạt nhân. Đôi khi người ta cũng gọi sự đẩy nhau đó là sự chắn. Lực đẩy đặc biệt mạnh khi hai electron có spin ngược nhau ở trên cùng một obitan nguyên tử.

Vận dụng những yếu tố trên đây chúng ta có thể giải thích sự biến đổi của năng lượng ion hóa theo cấu hình electron của nguyên tử . Để làm ví dụ chúng ta xét sự biến đổi năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử các nguyên tố trong hai chu kì đầu của bảng tuần hoàn.

Nguyên tử H với cấu hình electron ls có năng lượng ion hóa khá lớn (I = 13,595 *eV)* vì chỉ có một electron, electron này được toàn bộ điện tích hạt nhân hút. Đến He, năng lượng ion hóa lớn hơn. Nhưng nếu năng lượng electron tuân theo công thức tính năng lượng của electron trong các ion tương tự hiđro đã xét trước đây, khi điện tích hạt nhân Z tăng từ 1 đến 2, đáng lẽ ra năng lượng ion hóa phải tăng từ 13,6 đến 54,4 *eV*, nhưng thực tế là 24,58 *eV*. Đây là kết quả của lực đẩy sinh ra giữa hai electron có spin ngược nhau ở trên cùng obitan 1s. Từ He sang Li năng lượng ion hóa giảm xuống (5.390 *eV)*, ở đây sự tăng điện tích hạt nhân Z từ 2 đến 3 không bù được sự tăng số lượng tử n từ l đến 2 electron 2s lại bị hai electron 1s chắn rất mạnh. Sự chắn đó cộng với sự tăng số lượng tử đã làm giảm năng lượng ion hóa ở Li. Đến Be năng lượng ion hóa tăng lên (9,320 *eV)* là do sự tăng điện tích hạt nhân. Sang B với cấu hình electron nguyên tử $1s^22s^22p$, điện tích hạt nhân cũng tăng lên nhưng năng lượng ion hóa giảm xuống. Đó là vì năng lượng của electron 2p hơi lớn hơn năng lượng của electron 2s nên chỉ cần ít năng lượng hơn để tách ra. Khi thêm một electron p thứ hai, thứ ba ở các nguyên tử C, N, năng lượng ion hóa tăng lên (11,264 và 14,54 *eV* tương ứng) theo sự tăng điện tích hạt nhân. Đến O năng lượng ion hóa lại giảm xuống một ít (13,614 *eV)*. Nhìn vào cấu hình electron $1s^22s^22p_x^12p_y^12p_z^1$ của nguyên tử N ta thấy việc thêm một electron tiếp theo ở nguyên tử O vào một trong ba obitan 2p đã có sẵn một electron trên mỗi obitan đã sinh ra lực đẩy giữa hai electron có spin ngược nhau trên cùng một obitan p. Lực đẩy đó hơi vượt tác dụng của sự tăng điện tích hạt nhân Z nên năng lượng ion hóa hơi giảm xuống. Khi thêm tiếp electron thứ năm và thứ sáu, tác dụng của sự tăng điện tích hạt nhân vượt lực đẩy giữa hai electron trên cùng obitan 2p nên năng lượng ion hóa tiếp tục tăng lên đến Ne là cực đại.

Ái lực electron

Ái lực electron của một nguyên tử là năng lượng của quá trình nguyên tử đó (ở trạng thái khí) kết hợp thêm một electron biến thành ion âm. Ái lực electron thường được kí hiệu là E và cũng tính bằng các đơn vị năng lượng như năng lượng ion hóa. Ái lực electron E có giá trị dương khi quá trình phát ra năng lượng. Việc xác định ái lực electron bằng thực nghiệm gặp nhiều khó khăn hơn so với năng lượng ion hóa, chỉ thực hiện được với một số nguyên tố và thường bằng các phương pháp gián tiếp. Dưới đây là ái lực electron của nguyên tử ở trạng thái khí của một số nguyên tố (bảng 6).

Bảng 6

Ái lực electron E của nguyên tử một số nguyên tố (bằng *eV)*

Nguyên tố	E, *eV*	Nguyên tố	E, *eV*	Nguyên tố	E, *eV*	Nguyên tố	E, *eV*
H	0,747	C	1,24	Na	0,47	S	2,33
He	- 0,19	N	- 0,27	Mg	- 0,32	Cl	3,81
Li	0,82	O	1,47	Al	0,52	Ar	-1
Be	- 0,19	F	3,58	Si	1,46	Br	3,56
B	0,33	Ne	- 0,57	P	0,77	I	3,29

Qua bảng ta thấy các nguyên tố F, Cl, Br và I có ái lực electron lớn nhất. Với cấu hình electron ns^2np^5, nguyên tử các nguyên tố này dễ lấy thêm 1 electron vào obitan hóa trị p có bán kính tương đối bé để đạt đến cấu hình ns^2np^6 của các khí hiếm. Tương tự như vậy, O, S cũng có ái lực electron lớn. Ngược lại các khí hiếm như He với cấu hình electron $2s^2$, Ne và Ar với cấu hình ns^2np^6 có ái lực electron âm ; các kim loại như Be, Mg với cấu hình electron ns^2 cũng có ái lực electron âm. Điều này được giải thích bởi tác dụng chắn rất mạnh của các electron giữa hạt nhân và electron thêm vào và việc xếp electron mới đó vào obitan có năng lượng cao hơn. Những nguyên tử với các obitan đã xếp đủ một nửa electron $ns^2np_x^1np_y^1np_z^1$ cũng có ái lực electron âm như N hoặc ái lực electron dương bé như P.

Những tính toán cơ lượng tử cho thấy khi kết hợp 2 electron hay hơn nữa vào nguyên tử, năng lượng đẩy luôn luôn lớn hơn năng lượng hút nên ái lực với 2 hay hơn 2 electron đều âm. Ví dụ như ái lực với 2 electron của O là -7,6 *eV*, của S là -3,5 *eV*.

Độ điện âm

Trong phân tử hai nguyên tử nếu một obitan hóa trị của nguyên tử này bền hơn obitan hóa trị của nguyên tử kia, người ta nói obitan đó âm điện hơn. Khái niệm độ điện âm đã được nhà hóa học người Mỹ là Paolinh (L.Pauling, sinh năm 1901, giải thưởng Nobel về hóa học năm 1954, giải thưởng Nobel về hòa bình năm 1962) đưa ra năm 1932. *Độ điện âm của một nguyên tố là khả năng của nguyên tử nguyên tố đó ở trong phân tử hút electron về nó.* Là tính chất của nguyên tử ở trong phân tử chứ không phải của nguyên tử tự do cho nên khác với các đại lượng năng lượng ion hóa và ái lực electron, việc xác định độ điện âm là khó khăn hơn nhiều.

Paolinh giả thiết rằng nếu các nguyên tử A và B có khả năng hút electron như nhau thì năng lượng của liên kết A-B bằng trung bình cộng năng lượng của các liên kết A-A và B-B (xem năng lượng của liên kết).

$$E_{AB} = \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$$

Nhưng nếu độ điện âm của các nguyên tử A và B không như nhau, nghĩa là electron được hút mạnh về một trong hai nguyên tử và liên kết trở nên không thuần túy cộng hóa trị, giữa năng lượng của liên kết A-B và trung bình cộng năng lượng các liên kết A-A và B-B có một độ chênh lệch Δ:

$$\Delta = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$$

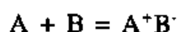
Độ chênh lệch Δ càng lớn khi độ điện âm của A và B càng chênh lệch nhau. Nếu χ_A và χ_B là độ điện âm của các nguyên tử A và B được tính bằng *eV* và năng lượng bằng *eV* (1*eV* = 96,5 *kJ/mol*) ta có :

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\frac{\Delta}{96,5}} = 0,102\sqrt{\Delta}$$

Sau đó Paolinh quy ước lấy độ điện âm χ của H bằng 2,2 làm chuẩn để định độ điện âm tương đối của nguyên tố khác. Thang độ điện âm của Paolinh đã được sử dụng khá rộng rãi. Nhược điểm chính của phương pháp xác định độ điện âm của Paolinh là nhiều năng lượng của liên kết không thể xác định trực tiếp được.

Năm 1934 nhà hóa học người Mỹ là Maliken (R.Mulliken, sinh năm 1886, giải thưởng Nobel về hóa học năm 1966) đưa ra cách giải thích về độ điện âm. Ông xét sự chuyển electron giữa hai nguyên tử trong cặp nguyên tử AB.

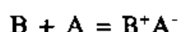
Nếu electron chuyển từ A sang B tạo thành cặp ion A^+B^-:



$$A + B = A^+B^-$$

quá trình này gây nên sự biến đổi năng lượng I_A - E_B trong đó I_A là năng lượng ion hóa của nguyên tử A và E_B là ái lực electron của nguyên tử B.

Tương tự như vậy, nếu electron chuyển từ B sang A :



$$B + A = B^+A^-$$

quá trình này gây nên sự biến đổi năng lượng là I_B - E_A trong đó I_B là năng lượng ion hóa của nguyên tử B và E_A là ái lực electron của nguyên tử A.

Nếu quá trình thứ nhất xảy ra dễ hơn quá trình thứ hai, năng lượng của quá trình thứ nhất sẽ bé hơn quá trình thứ hai :

$$I_A - E_B < I_B - E_A$$

hay

$$I_A + E_A < I_B + E_B$$

Maliken cho rằng tổng của năng lượng ion hóa và ái lực electron của nguyên tử (I + E) là thước đo độ điện âm của nguyên tử đó. Trong trường hợp này, nguyên tử B có độ điện âm lớn hơn nguyên tử A.

Phương pháp xác định độ điện âm của Maliken tuy dựa vào một cơ sở lí thuyết vững vàng nhưng có nhược điểm chính là người ta chỉ biết được ái lực electron của một số tương đối ít nguyên tố. Nếu cùng lấy độ điện âm của H là 2,2 làm chuẩn thì độ điện âm của nguyên tử các nguyên tố xác định được theo Maliken rất phù hợp với phương pháp Paolinh. Dưới đây là độ điện âm của các nguyên tố trong ba chu kì đầu (Bảng 7) theo Paolinh (ghi ở trên) và theo Maliken (ghi ở dưới).

Bảng 7

Độ điện âm của một số nguyên tố

H 2,2 2,2						
Li 0,98 0,94	Be 1,57 1,46	B 2,04 2,01	C 2,55 2,63	N 3,04 2,33	O 3,44 3,17	F 3,98 3,91
Na 0,93 0,93	Mg 1,31 1,32	Al 1,61 1,81	Si 1,90 2,44	P 2,19 1,81	S 2,58 2,41	Cl 3,16 3,00

Về sau dựa vào những tính chất khác của các chất, người ta còn đưa ra nhiều thang độ điện âm khác nữa cho hầu hết nguyên tố. Nói chung các kết quả thu được khá phù hợp với nhau.

Chú ý rằng khi dùng độ điện âm để chỉ khả năng của nguyên tử hút electron hóa trị về nó, không nên gán cho nó một độ điện âm không đổi. Thật ra khả năng hút electron của một nguyên tử trong phân tử phụ thuộc vào một số yếu tố như kiểu liên kết hóa học, trạng thái hóa trị, bản chất của nguyên tử liên kết với nó. Chẳng hạn như nguyên tử H trong các phân tử H_2, H_2O, HCl không có tính chất như nhau. Bởi vậy không nên nói độ điện âm của một nguyên tố nói chung, mà cần nói độ điện âm của nguyên tố tạo nên liên kết hóa học cụ thể nào, trong hợp chất nào và ở trạng thái hóa trị nào.

Tuy vậy việc đưa khái niệm độ điện âm của các nguyên tố là rất cần thiết để hiểu rõ, giải thích cũng như dự đoán nhiều tính chất có liên quan đến liên kết hóa học.

CHƯƠNG III

CẤU TẠO PHÂN TỬ

Trừ các khí hiếm, nguyên tử mọi nguyên tố khác không thể tồn tại ở trạng thái tự do mà luôn luôn kết hợp với nhau thành những cụm nguyên tử. Ví dụ như khí hiđro gồm những cụm có hai nguyên tử hiđro, hơi nước gồm những cụm có hai nguyên tử hiđro và một nguyên tử oxi, lưu huỳnh gồm những cụm có tám nguyên tử lưu huỳnh. Trong những trường hợp này, mỗi cụm nguyên tử là một *phân tử*.

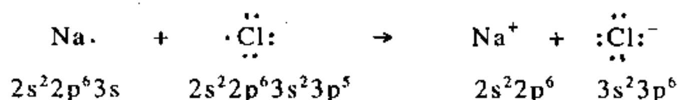
Các nguyên tử đã nối với nhau như thế nào để thành phân tử ? Điều này được sáng tỏ khi chúng ta xét bản chất của *liên kết hóa học*. Có hai kiểu liên kết hóa học chủ yếu là liên kết ion và liên kết cộng hóa trị.

Liên kết ion

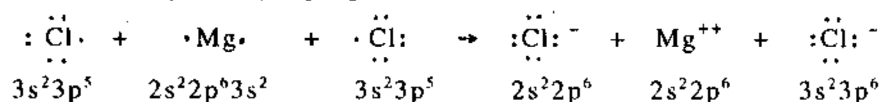
Từ năm 1916 khi mẫu nguyên tử Bo được chấp nhận, nhà vật lí người Đức là Côxen (W.Kossel, 1888 - 1967) đã liên hệ vấn đề liên kết giữa các nguyên tử với cấu hình electron của chúng.

Côxen nhận thấy rằng trong nhiều hợp chất, các nguyên tử có xu hướng hoặc mất đi hoặc thu vào một hay vài electron để có cấu hình electron bền của nguyên tử khí hiếm đứng ngay trước hay sau chúng ở trong bảng tuần hoàn. Từ đó ông đưa ra một giả thuyết về sự tạo thành liên kết hóa học giữa các nguyên tử trong phân tử. Phân tử của hợp chất hóa học được tạo nên nhờ sự chuyển electron hóa trị từ nguyên tử này sang nguyên tử kia, nguyên tử mất electron biến thành ion dương (gọi là *cation*) và nguyên tử thu electron biến thành ion âm (gọi là *anion*) rồi các ion mang điện tích ngược dấu đó hút nhau và lại gần nhau. Nhưng khi đi đến rất gần nhau, giữa những ion đó xuất hiện lực đẩy sinh ra bởi tương tác giữa vỏ electron của các ion. Lực đẩy đó càng tăng lên khi các ion lại càng gần nhau đến lúc lực đẩy bằng lực hút, các ion dừng lại và ở cách nhau một khoảng nhất định. Như vậy tương tác giữa các ion trong phân tử là tương tác tĩnh điện.

Quá trình tạo nên phân tử NaCl ở trạng thái khí từ các đơn chất có thể biểu diễn như sau :



Quá trình tạo nên phân tử $MgCl_2$ có thể biểu diễn như sau :



Những hợp chất được tạo nên bằng cách như vậy gọi là *hợp chất ion*. Kiểu liên kết hóa học trong các phân tử đó gọi là *liên kết ion* (đôi khi còn gọi là *liên kết dị cực*).

Năng lượng của liên kết ion

Năng lượng của một liên kết hóa học nói chung bằng năng lượng cần cung cho phân tử để làm đứt liên kết đó. Ở đây *năng lượng của liên kết ion là năng lượng cần cung cho phân tử ion ở trạng thái khí để phân hủy phân tử thành hai nguyên tử ở trạng thái khí*. Năng lượng đó được tính như sau :

Ion là hạt mang điện, lực hút giữa các ion mang một đơn vị điện tích (ví dụ như A^+ và B^-) được tính theo định luật Culông là :

$$f_h = \frac{e^2}{r^2}$$

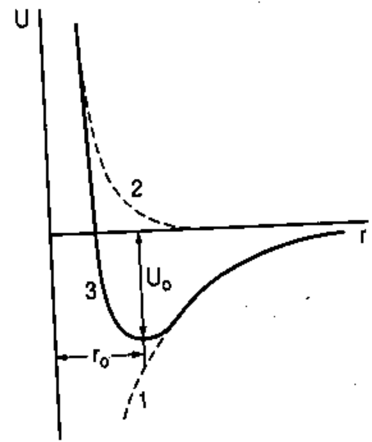
f_h là lực hút giữa hai ion, e là điện tích của ion, r là khoảng cách giữa hai ion.

Năng lượng của liên kết giữa hai ion A^+ và B^- được phát ra trong khi các ion ngược dấu từ vô cực tiến lại gần nhau và ở cách nhau một khoảng r sẽ là :

$$U_h = \int_{\infty}^{r} f_h dr = \int_{\infty}^{r} \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r}$$

U_h là năng lượng hút giữa hai ion. Đường 1 (Hình 11) biểu diễn sự phụ thuộc của U_h vào khoảng cách r.

Khi hai ion tiến lại rất gần nhau, ở giữa hai ion đó xuất hiện lực đẩy do tương tác giữa các vỏ electron của ion. Ông Boocnơ (M.Born, 1882 - 1970, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1954) giả thiết năng lượng đẩy có thể tính theo công thức :



Hình 11 - Đường cong thế năng của phân tử ion

$$U_d = \frac{B}{r^n}$$

U_d là năng lượng đẩy, r là khoảng cách giữa hai ion, n là hệ số đẩy. Hệ số này phụ thuộc vào bản chất của ion ; với những ion có cấu hình electron của He, Ne, Ar, Kr và Xe hệ số đó lần lượt bằng 5, 7, 9, 10 và 12. Đường 2 trên hình 11 biểu diễn sự phụ thuộc của U_d vào khoảng cách r.

Thế năng của hệ là :

$$U = U_h + U_d = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

Đường 3 trên hình 11 biểu diễn sự phụ thuộc của thế năng U vào r và gọi là *đường cong thế năng của phân tử ion* AB.

Hệ số B trong biểu thức tính thế năng có thể tính được với giả thiết rằng khi hai ion cân bằng với nhau ở khoảng cách r_o thì thế năng U_o là cực tiểu. Do đó ta có :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_o} = \frac{e^2}{r_o^2} - \frac{nB}{r_o^{n+1}} = 0$$

Rút ra : $$B = \frac{e^2 r_o^{n-1}}{n}$$

Vậy : $$U_o = -\frac{e^2}{r_o}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

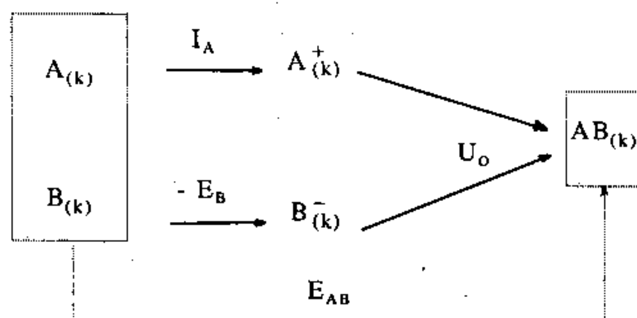
Thế năng cực tiểu U_o khi hai ion cân bằng với nhau ở khoảng cách r_o là năng lượng tương tác giữa các ion A^+ và B^- tạo thành phân tử AB :



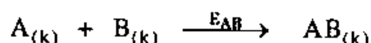
$$A^+_{(k)} + B^-_{(k)} \xrightarrow{U_o} AB_{(k)}$$

Trên thực tế phân tử được tạo nên từ các nguyên tử trung hòa cho nên cần phải kể đến năng lượng ion hóa I_A của nguyên tử A và ái lực electron E_B của nguyên tử B nữa.

Theo chu trình nhiệt hóa học mà chúng ta sẽ xét sau (chương VI) :



ta có năng lượng của quá trình tạo thành của phân tử ion AB từ các nguyên tử A và B ở trạng thái khí :

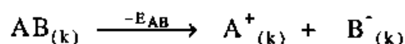


$$A_{(k)} + B_{(k)} \xrightarrow{E_{AB}} AB_{(k)}$$

là bằng :

$$E_{AB} = I_A - E_B + U_O$$

Năng lượng của liên kết, theo định nghĩa, là năng lượng của quá trình phân tử phân hủy thành nguyên tử :



$$AB_{(k)} \xrightarrow{-E_{AB}} A^+_{(k)} + B^-_{(k)}$$

sẽ là $-E_{AB}$: $$-E_{AB} = -U_O + E_B - I_A$$

hay : $$-E_{AB} = \frac{e^2}{r_o}\left(1-\frac{1}{n}\right) + E_B - I_A$$

Ví dụ : Đối với phân tử KCl ở trạng thái khí, $r_o = 2{,}67\,\mathring{A}$, $E_{Cl} = 3{,}75$ *eV* , $I_K = 4{,}34$ *eV* và n = 9, năng lượng liên kết là :

$$-E_{KCl} = \frac{\left(4{,}8.10^{-10}\right)^2}{2{,}67.10^{-8}.1{,}6.10^{-12}}\left(1-\frac{1}{9}\right) + 3{,}75 - 4{,}34$$

(Chú ý : ở đây e tính bằng đơn vị tĩnh điện, r tính bằng *cm* nên $\frac{e^2}{r}$ tính bằng *ec*, trong công thức này tỉ số đó cần tính bằng *eV* nên cần phải chia cho $1{,}602.10^{-12}$ vì rằng $1eV = 1{,}602.10^{-12}ec$).

$- E_{KCl} = 4,78 + 3,75 - 4,34$

$- E_{KCl} = 4,19\ eV = 404,25\ kJ/mol$

Năng lượng của liên kết trong phân tử KCl là 404,25 *kJ/mol* gần với giá trị thực nghiệm là 423,01 *kJ/mol*.

Đối với phân tử gồm những ion mang điện tích từ hai đơn vị trở lên, năng lượng tạo thành phân tử từ các ion đó là :

$$U_o = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_o}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

Năng lượng của liên kết là :

$$-E_{AB} = \frac{Z_A Z_B e^2}{r_o}\left(1-\frac{1}{n}\right) + E_B - I_A$$

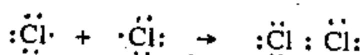
trong đó Z_A và Z_B là số đơn vị điện tích của cation A và anion B, I_A là năng lượng ion hóa của nguyên tử A và E_B là ái lực của nguyên tử B với Z_B electron.

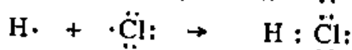
Liên kết cộng hóa trị

Lí thuyết của Côxen không giải thích được sự tạo thành một số rất lớn phân tử tạo nên bởi nguyên tử của cùng một nguyên tố như H_2, O_2, Cl_2 hoặc của những nguyên tố gần giống nhau như SO_2, CO_2, SiC.

Cũng như Côxen, năm 1916 nhà hóa học người Mĩ là Liuyt (G.Lewis, 1875 - 1946) xuất phát từ chỗ các nguyên tử có xu hướng đạt đến cấu hình electron bền của khí hiếm nhưng cho rằng liên kết được tạo nên bằng cách nguyên tử đưa ra những electron hóa trị của mình để tạo thành một, hai hay ba cặp electron chung giữa hai nguyên tử.

Ví dụ :





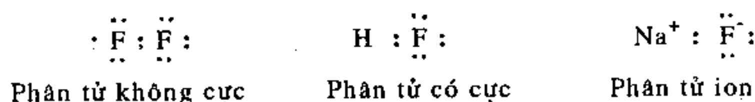
Kiểu liên kết này gọi là *liên kết cộng hóa trị* hay *liên kết nguyên tử*. Trong công thức cấu tạo của phân tử, người ta kí hiệu cặp electron chung đó bằng vạch ngang, gọi là *vạch hóa trị*. Ví dụ như trong các phân tử Cl−Cl, H−Cl, mỗi vạch hóa trị chỉ một liên kết cộng hóa trị.

Nếu cặp electron chung giữa hai nguyên tử tạo nên liên kết thuộc về hai nguyên tử đó với mức độ như nhau như trong phân tử Cl_2, liên kết cộng hóa trị đó là *liên kết không cực*.

Nếu cặp electron chung một phần nào dịch về một trong hai nguyên tử liên kết ví dụ như trong phân tử HCl, liên kết cộng hóa trị đó gọi là *liên kết có cực*.

Thật ra không có một ranh giới rõ rệt giữa liên kết không cực, liên kết có cực và liên kết dị cực, nghĩa là giữa liên kết cộng hóa trị và liên kết ion. Có thể hình dung rằng trong bất kì trường hợp nào, mỗi một liên kết hóa học được tạo nên trước tiên bằng những cặp electron, những cặp này sẽ dùng chung cho hai nguyên tử liên kết hoặc dịch về hoặc

chuyển hẳn về một trong hai nguyên tử đó. Một ví dụ để cụ thể hóa điều đó là ba phân tử F_2, HF và NaF :



Phân tử không cực　　　Phân tử có cực　　　Phân tử ion

hư vậy có thể coi liên kết ion và liên kết không cực là hai trường hợp giới hạn của liên kết có cực. Trên thực tế, số phân tử cộng hóa trị không cực gồm hai nguyên tử như nhau không có nhiều còn số phân tử thuần túy ion là rất ít, đại đa số là các hợp chất mà phân tử có liên kết cộng hóa trị có cực, nghĩa là có một phần ion. Phần ion này càng lớn khi độ điện âm của hai nguyên tố liên kết khác nhau càng nhiều. Thật vậy, dựa vào sự chênh lệch về độ điện âm của hai nguyên tố, người ta có thể đánh giá gần đúng mức độ ion của một liên kết đơn giữa hai nguyên tố đó (Bảng 8)

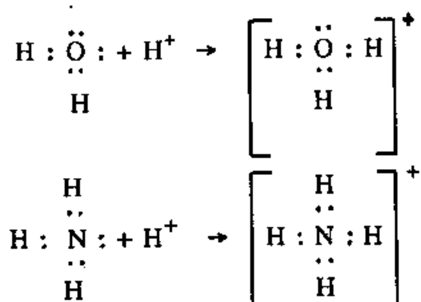
Bảng 8

Mức độ ion của liên kết và độ điện âm

$\chi_A - \chi_B$	Mức độ ion(%)của liên kết A-B	$\chi_A - \chi_B$	Mức độ ion(%)của liên kết A-B
0,0	0	1,8	55
0,2	1	2,0	63
0,4	4	2,2	70
0,6	9	2,4	76
0,8	15	2,6	82
1,0	22	2,8	86
1,2	30	3,0	89
1,4	39	3,2	92
1,6	47		

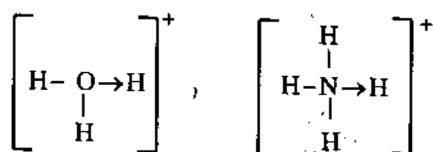
Liên kết cho - nhận trong nhiều trường hợp, cặp electron chung của liên kết cộng hóa trị không phải do hai nguyên tử cùng góp chung mà chỉ do một nguyên tử đưa ra. Kiểu liên kết cộng hóa trị được tạo nên bằng cách như vậy gọi là *liên kết cho - nhận* hoặc *liên kết phối trí.*

Ví dụ. Các phân tử H_2O, NH_3 có thể kết hợp với ion H^+ tạo nên các ion H_3O^+ (oxoni), NH_4^+ (amoni) theo sơ đồ :

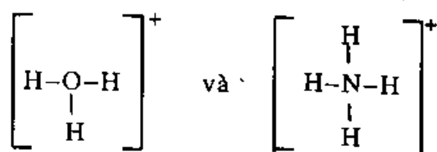


Chất cho cặp electron ở đây là nguyên tử O trong phân tử H_2O, nguyên tử N trong phân tử NH_3 ; chất nhận cặp electron trong cả hai trường hợp là ion H^+. Để phân biệt với liên kết cộng hóa trị bình thường (góp chung electron), trong công thức cấu tạo của ion hay phân tử người ta dùng mũi tên → để chỉ liên kết cho - nhận.

Ví dụ. Công thức cấu tạo của ion H_3O^+, ion NH_4^+ có thể được biểu diễn như sau :



Nhưng trên thực tế ba liên kết O–H trong ion H_3O^+ cũng như bốn liên kết N–H trong ion NH_4^+ đều giống nhau không kể nguồn gốc ban đầu của chúng khác nhau. Điện tích + trở thành điện tích chung của cả ion H_3O^+, của cả ion NH_4^+ chứ không thuộc riêng nguyên tử H nào cả. Bởi vậy công thức cấu tạo của ion H_3O^+và NH_4^+ có thể viết là :



trong đó không phân biệt liên kết cho - nhận với liên kết cộng hóa trị bình thường.

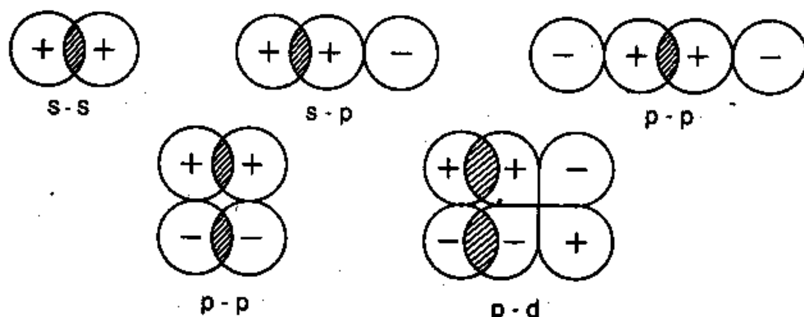
Cơ học lượng tử và liên kết cộng hóa trị

Thuyết tĩnh điện của Côxen đã giải thích thỏa đáng bản chất của liên kết ion. Vả lại liên kết ion chỉ được coi là một trường hợp giới hạn của liên kết cộng hóa trị. Thuyết cặp electron của Liuyt đã giải thích một cách đơn giản và sơ bộ sự tạo thành liên kết cộng hóa trị nhưng không cho biết những chi tiết quan trọng về cấu tạo và tính chất của chất. Những điều này, về nguyên tắc, chỉ có thể có được khi giải phương trình sóng Scrôđingơ cho những hệ tương ứng bao gồm hạt nhân và electron. Nhưng như đã biết ở trên, phương trình Scrôđingơ không thể giải được chính xác đối với những hệ gồm có hai electron trở lên. Bởi vậy cơ học lượng tử dùng những phương pháp tính toán gần đúng, kể cả các phương pháp bán định lượng và định tính nữa. Ngay những thông tin định tính thu được cũng rất có ý nghĩa đối với hóa học.

Hai thuyết gần đúng được sử dụng rộng rãi để giải thích bản chất của liên kết cộng hóa trị nói riêng hay của liên kết hóa học nói chung là *thuyết liên kết hóa trị* (viết tắt là thuyết VB) và *thuyết obitan phân tử* (viết tắt là thuyết MO).

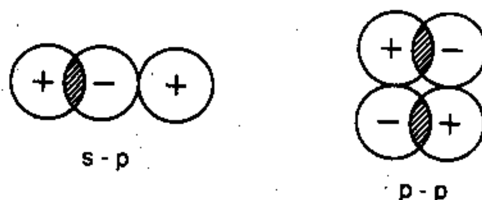
Lần đầu tiên, năm 1927 hai nhà vật lí người Đức là Haile (W.Heitler, sinh năm 1904) và Lônđôn (F.London, 1900 - 1954) đã tìm cách giải gần đúng phương trình sóng Scrôđingơ cho phân tử H_2 đặt cơ sở khoa học cho liên kết cộng hóa trị. Về sau phương pháp Haile và Lônđôn được các ông Slâyte (J.Slayter)p, Van Vlec và nhất là Paolinh phát triển và được gọi là thuyết liên kết hóa trị(Valence bond=VB). Thuyết obitan phân tử (Molecular orbitals = MO) do Maliken và Hun đề ra muộn hơn so với thuyết liên kết hóa trị. Thuyết VB xuất phát từ những luận điểm cơ bản là khi tạo thành phân tử các nguyên tử vẫn giữ nguyên kiến trúc electron của mình và liên kết được hình thành nhờ sự trao đổi electron còn thuyết MO coi phân tử là một hạt thống nhất trong đó có các electron chuyển động giống như trong nguyên tử.

Cả hai thuyết đều lấy mức độ *che phủ của các obitan nguyên tử* làm tiêu chuẩn quan trọng để mô tả liên kết. Sau đây là những trường hợp các obitan nguyên tử che phủ nhau nhiều, sự che phủ dương (Hình 12) làm tăng xác suất tìm thấy electron ở vùng nằm giữa hai hạt nhân nguyên tử, dẫn đến sự hút nhau giữa hai nguyên tử và tạo nên liên kết mạnh.



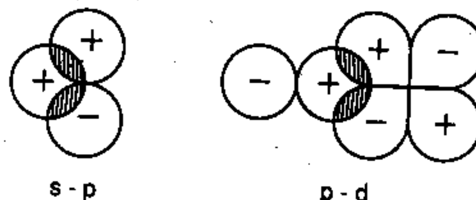
Hình 12 - Sự che phủ dương

Những trường hợp che phủ sau đây của các obitan nguyên tử làm giảm xác suất tìm thấy electron (sự che phủ âm) ở vùng nằm giữa hai hạt nhân, dẫn đến sự đẩy nhau giữa hai nguyên tử (Hình 13) và liên kết không hình thành.



Hình 13 - Sự che phủ âm

Trong những trường hợp dưới đây (Hình 14), tuy có sự che phủ giữa các obitan nguyên tử nhưng không đưa đến lực hút cũng như lực đẩy (sự che phủ triệt tiêu) giữa hai nguyên tử, nghĩa là các nguyên tử ở trạng thái không liên kết.



Hình 14 - Sự che phủ triệt tiêu

Thuyết liên kết hóa trị (thuyết VB)

Để trình bày phương pháp Haile Lônđôn trước tiên chúng ta xét hai nguyên tử H_a, H_b ở cách nhau một khoảng cách vô cùng lớn. Lúc bấy giờ electron 1 ở nguyên tử H_a và được mô tả bằng ψ_a là hàm của obitan 1s, electron 2 ở nguyên tử H_b và được mô tả bằng ψ_b tương tự. Coi những electron 1 và 2 chuyển động độc lập với nhau, hàm sóng của hệ hai electron đó bằng $\psi_a(1)\ \psi_b(2)$ (trong đó (1) là kí hiệu chỉ tọa độ x_1, y_1, z_1 của electron 1 và (2) là kí hiệu chỉ tọa độ x_2, y_2, z_2 của electron (2) và có thể tìm năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử H_2 bằng cách đưa hàm đó vào phương trình sóng Scrôđingơ rồi giảm khoảng cách r giữa hai hạt nhân của H_a và H_b đến khoảng cách bình thường H – H trong phân tử. Nhưng phép tính cho thấy quá trình đó phát ra một năng lượng là 0,2 *eV* trong khi năng lượng liên kết trong phân tử H_2 là 4,4 *eV*. Sở dĩ có sự sai lệch lớn như vậy là vì giả thiết cho rằng electron 1 luôn ở nguyên tử H_a và electron 2 ở nguyên tử H_b là chưa đủ. Vả lại giữa hai electron đó không có gì khác nhau cả nên ngoài tích $\psi_a(1)\ \psi_b(2)$ cần đưa thêm tích $\psi_a(2)\ \psi_b(1)$ để mô tả sự trao đổi

electron. Dễ dàng thấy rằng hàm gần đúng mô tả trạng thái cơ bản của hai electron trong phân tử H_2 phải là tổ hợp tuyến tính của cả hai hàm đó :

$$\psi_{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]$$

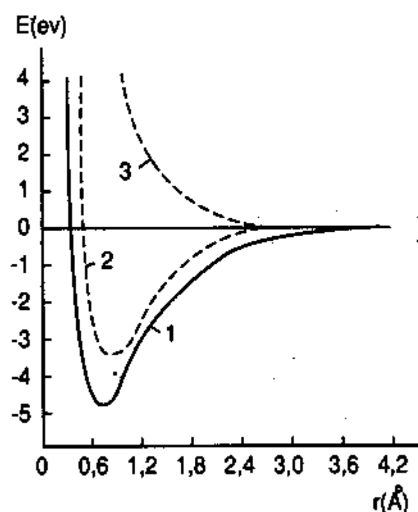
Đây là một hàm đối xứng vì nếu hoán vị các electron, hàm vẫn không thay đổi. Người ta cũng chứng minh thêm rằng ứng với hàm đối xứng đó, hai electron có spin ngược nhau (↑ ↓) đưa đến kết quả là hai nguyên tử hút nhau tạo thành liên kết hóa học. Còn trường hợp hai electron có spin song song (↑ ↑) chỉ có thể phù hợp với hàm phản đối xứng :

$$\psi_{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]$$

dẫn đến lực đẩy giữa hai nguyên tử và liên kết hóa học không được hình thành.

Những kết quả tính toán về năng lượng trong phân tử được trình bày trên hình 15.

Đường 2 biểu diễn sự phụ thuộc của năng lượng của hệ vào khoảng cách r giữa hai hạt nhân nguyên tử trong trường hợp của hàm đối xứng. Khi hai nguyên tử tiến lại gần nhau, năng lượng của hệ giảm xuống và đến một cực tiểu rồi tăng lên nhanh chóng. Đường 3 ứng với trường hợp của hàm phản đối xứng. Đường 1 là đường thực nghiệm. Haile và Lôndôn đã tính được khoảng cách cân bằng r_o giữa hai hạt nhân nguyên tử hay còn gọi là độ dài của liên kết là 0,869 Å và năng lượng của liên kết E_{H_2} là 3,14 *eV*. Thực nghiệm chính xác nhất cho r_o = 0,74116 Å và E_{H_2} = 4,7466 *eV*. Với hàm sóng gần đúng trên, các kết quả tính toán được như vậy là khá phù hợp với thực nghiệm.



Hình 15 - So sánh các kết quả tính toán về năng lượng theo Haile Lôndôn với các kết quả thực nghiệm

Vậy tính toán của Haile Lôndôn đã giải thích được thuyết cặp electron của Liuyt. Giờ đây liên kết hóa học được coi là được tạo nên bởi sự ghép đôi của hai electron có spin ngược dấu nhau. Sự ghép đôi đó tạo nên liên kết hai electron hai tâm, hàm sóng của cặp electron liên kết đó có dạng tích đối xứng các obitan của những nguyên tử tạo thành liên kết.

Phương pháp mô tả liên kết hóa học trong phân tử H_2 vừa mới xét trên đây có thể áp dụng cho các phân tử khác. Đơn giản nhất trong các phân tử đó là các phân tử hai nguyên tử ở trạng thái khí của các kim loại kiềm. Những phân tử này tương tự với phân tử H_2, chỗ khác nhau ở đây là trong phân tử kim loại kiềm, liên kết được tạo nên không phải bởi các electron 1s mà là các electron 2s, 3s, 4s... Các obitan nguyên tử này che phủ nhau kém hơn so với các obitan 1s cho nên năng lượng của liên kết trong các phân tử Li_2, Na_2, K_2 kém hơn so với phân tử H_2 :

Phân tử ...	H_2	Li_2	Na_2	K_2
Năng lượngliên kết, *kJ/mol*...	430	108	71	50

Những ví dụ của phân tử H_2 và các phân tử kim loại kiềm chứng tỏ rằng có thể mô tả liên kết hóa học trong các phân tử nhiều nguyên tử theo phương pháp Haile Lôndôn :

a) Liên kết hóa học trong phân tử có thể được mô tả như liên kết hai electron ứng với vạch hóa trị trong thuyết Liuyt.

b) Mỗi liên kết hai electron được thực hiện nhờ cặp electron có spin ngược nhau.

Ví dụ. Trong phân tử PH_3, liên kết P–H có thể được mô tả dưới dạng hàm sóng :

$$\psi_{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_P(1)\psi_H(2) + \psi_P(2)\psi_H(1)\right]$$

$\psi_{(1,2)}$ là hàm sóng của cặp electron tạo liên kết.

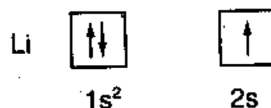
ψ_P là hàm sóng của một trong ba obitan p hóa trị của nguyên tử P ($3s^2 3p^3$)

ψ_H hàm sóng của obitan 1s của nguyên tử H (1s)

Hóa trị của nguyên tố theo thuyết Haile Lônđôn

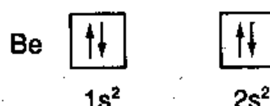
Theo thuyết Haile Lônđôn, điều kiện trước tiên để tạo liên kết hóa học giữa hai nguyên tử là chúng có những electron độc thân để có thể ghép đôi được. Vậy hóa trị của nguyên tố chính là số liên kết mà một nguyên tử nguyên tố đó có thể tạo nên. Nó bằng số electron độc thân mà nguyên tử có. Sau đây là hóa trị của các nguyên tố thuộc chu kì hai trong bảng tuần hoàn.

Liti. Cấu hình electron của nguyên tử là $1s^2\ 2s$:

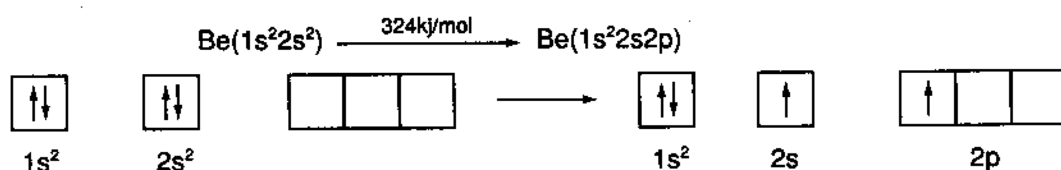


nên liti có hóa trị một.

Berili. Cấu hình electron của nguyên tử là $1s^2\ 2s^2$:

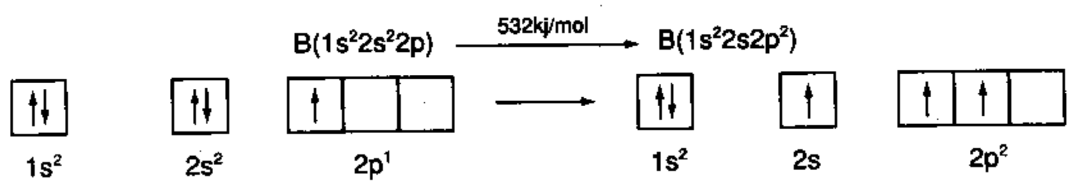


Ở trạng thái cơ bản, berili có những electron đã ghép đôi nên không có khả năng tạo thành liên kết. Khi được cung một năng lượng nào đó, nguyên tử Be chuyển sang trạng thái bị kích động :

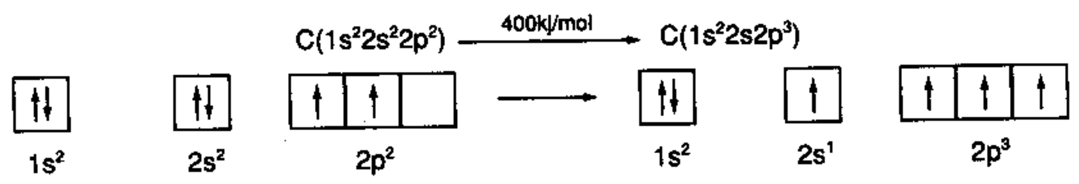


Năng lượng cần thiết đó được bù thừa thãi bằng năng lượng sinh ra khi tạo thành liên kết. Ở trạng thái bị kích động, Be có hai electron độc thân nên có hóa trị hai.

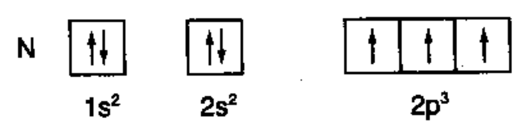
Bo. Cấu hình electron của nguyên tử là $1s^2 2s^2 2p$, nguyên tử B có một electron độc thân nên có hóa trị một. Nhưng trạng thái hóa trị một không đặc trưng cho B vì chỉ một năng lượng không lớn đã có thể chuyển B sang trạng thái bị kích động và B có hóa trị ba :



Cacbon. Cấu hình electron của nguyên tử là $1s^22s^22p^2$. Ở trạng thái cơ bản C có hai electron độc thân nên có hóa trị hai. Nhưng trạng thái hóa trị này không đặc trưng cho cacbon. Trong hầu hết hợp chất, C có hóa trị bốn vì nguyên tử C dễ chuyển sang trạng thái bị kích động.

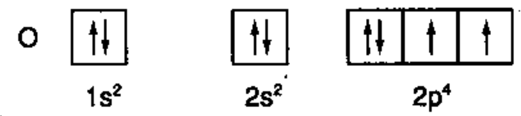


Nitơ. Cấu hình electron của nguyên tử là $1s^22s^22p^3$:



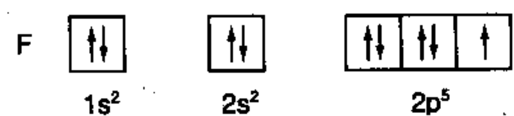
Ở trạng thái cơ bản N có ba electron độc thân nên có hóa trị ba. Chú ý rằng N không thể có hóa trị năm vì muốn có hóa trị đó, electron hóa trị phải được chuyển sang lớp thứ ba (lớp M). Quá trình này cần một năng lượng lớn mà quá trình tạo thành liên kết giữa nitơ với nguyên tử khác không thể bù nổi. Bởi vậy khác với những nguyên tố cùng nhóm như P, As, Sb, nitơ không tạo nên hợp chất như NCl_5, NBr_5 v.v...

Oxi. Cấu hình electron của nguyên tử là $1s^22s^22p^4$:



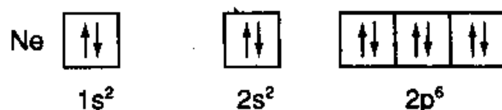
Nguyên tử O có hai electron độc thân nên có hóa trị hai và không thể có hóa trị hơn hai. Điều này được giải thích giống như trường hợp của nguyên tử N.

Flo. Cấu hình electron của nguyên tử là $1s^22s^22p^5$:



nên F chỉ có hóa trị một.

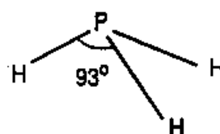
Neon. Cấu hình electron của nguyên tử là $1s^2 2s^2 2p^6$:



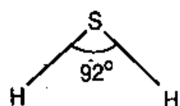
nguyên tử neon không có electron độc thân nên không tạo nên phân tử với nguyên tử của nguyên tố khác và có hóa trị bằng số không. Muốn chuyển nguyên tử Ne sang trạng thái bị kích động, cần một năng lượng rất lớn.

Hiện tượng lai hóa của các obitan nguyên tử

Thực nghiệm cho biết phân tử PH_3 có cấu tạo hình chóp tam giác, nguyên tử P chiếm một đỉnh còn ba đỉnh khác là ba nguyên tử H. Các góc HPH (gọi là **góc hóa trị**) đều là 93°.



Áp dụng thuyết Haile Lônđôn để mô tả liên kết trong phân tử đó, người ta giải thích được các góc hóa trị của nó. Nguyên tử P có cấu hình electron $3s^2 3p^3$, với 3 electron p độc thân liên kết được với ba nguyên tử H. Như đã biết, trục của các obitan p luôn luôn vuông góc với nhau nên các góc HPH gần với 90°. Sự tăng góc hóa trị của PH_3 lên một vài độ được giải thích bằng lực đẩy giữa các nguyên tử H với nhau hay bằng lực đẩy giữa cặp electron liên kết này với cặp electron liên kết kia.

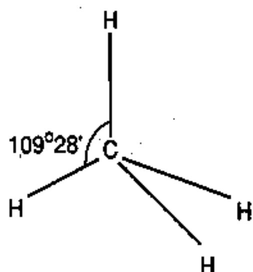


Góc hóa trị HSH là 92° trong phân tử H_2S cũng được giải thích tương tự như trên.

Nhưng trong phân tử NH_3, H_2O mặc dù N và O là những nguyên tố tương tự P và S, các góc hóa trị lại lớn hơn nhiều so với 90°, góc HNH là 107° và góc HOH là 105°. Vấn đề càng khó khăn hơn khi giải thích các phân tử của các hợp chất tạo nên bởi C, Si, Be, Hg v.v...

Để làm ví dụ chúng ta xét kĩ hơn phân tử CH_4.

Nguyên tử C ở trạng thái bị kích động có cấu hình $2s\ 2p^3$, nghĩa là có 4 electron độc thân, có thể tạo nên bốn liên kết C–H nhờ sự ghép đôi một electron 2s và ba electron 2p của C với bốn electron 1s của các nguyên tử H. Nếu các electron 2s và 2p của C tham gia vào liên kết một cách riêng rẽ thì ba liên kết C–H được tạo nên bởi ba electron 2p phải vuông góc với nhau và liên kết C–H thứ tư tạo nên bởi electron 2s phải làm với ba liên kết trên những góc như nhau, nghĩa là bằng 125°. Nhưng trên thực tế, bốn liên kết C–H trong phân tử CH_4 hoàn toàn giống nhau và làm với nhau những góc đều nhau và bằng 109°28', nghĩa là phân tử CH_4 có cấu tạo hình tứ diện đều với nguyên tử C nằm ở trung tâm của tứ diện và bốn nguyên tử H nằm ở bốn đỉnh của tứ diện.



Để giải thích những sự kiện trên đây trong khuôn khổ của thuyết Haile Lônđôn, năm 1931 Paolinh đã đề ra *quan niệm lai hóa của các obitan* trong một nguyên tử . Theo ông, khi tạo thành liên kết, những electron hóa trị của một nguyên tử không tham gia một cách riêng rẽ với nhau mà các hàm sóng của chúng, tức là các obitan nguyên tử, trộn lẫn với nhau, hay nói một cách toán học, chúng tổ hợp

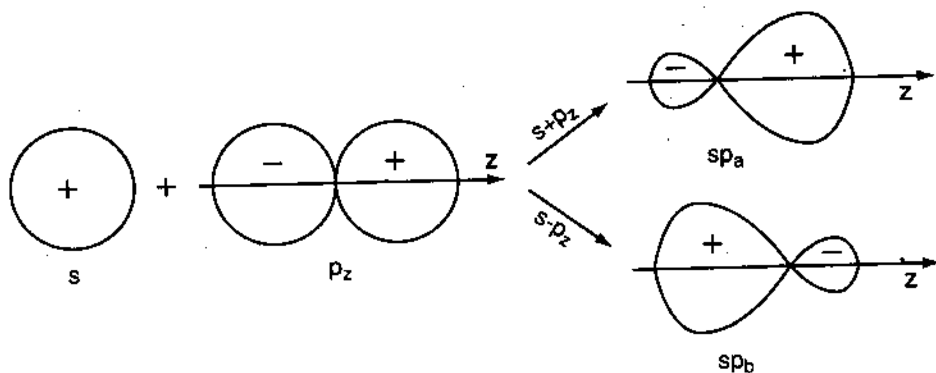
với nhau thành những tổ hợp tốt nhất để có thể tạo thành liên kết bền hơn.Các tổ hợp tốt nhất đó là các hàm sóng tương đương với nhau, trong mỗi hàm có một phần giống nhau của obitan này và một phần giống nhau của obitan khác của nguyên tử. Hiện tượng tổ hợp giữa các obitan trong một nguyên tử gọi là *hiện tượng lai hóa*. Các hàm sóng tương đương với nhau được tổ hợp nên gọi là *obitan lai hóa*. Những obitan lai hóa của một nguyên tử có kích thước và hình dạng hoàn toàn giống nhau nhưng chỉ khác nhau về phương ở trong không gian.

Sự lai hóa sp. Trước hết chúng ta xét trường hợp đơn giản nhất là sự lai hóa của obitan s và một obitan p, ví dụ obitan p_z chẳng hạn. Giữa hai obitan đó có hai tổ hợp :

$$\psi_{sp_a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_z})$$

$$\psi_{sp_b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_z})$$

Obitan s mang dấu dương còn obitan p_z có phần dương và phần âm. Cộng hai obitan này lại sẽ được obitan lai hóa thứ nhất nằm dọc theo trục z, phần dương của nó lớn ra và nằm trong phần dương của trục z, còn phần âm bé lại và nằm trong phần âm của trục z. Ngược lại tổ hợp trừ của hai obitan s và p cho một obitan lai hóa thứ hai có kích thước và hình dạng giống với obitan lai hóa thứ nhất, cùng nằm trên trục z nhưng có chiều ngược lại (Hình 16).

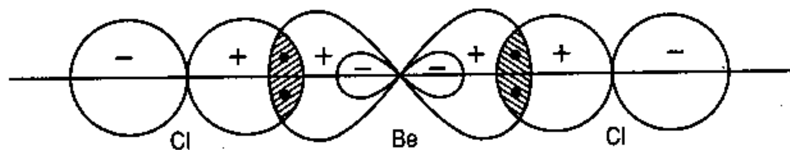


Hình 16 - Sự tạo thành hai obitan lai hóa sp

Như vậy trục của hai obitan lai hóa sp làm với nhau một góc 180°. Mỗi obitan đó có kích thước lớn hơn về một phía cho nên có thể tạo nên liên kết bền hơn so với liên kết tạo nên bởi riêng obitan s hay obitan p.

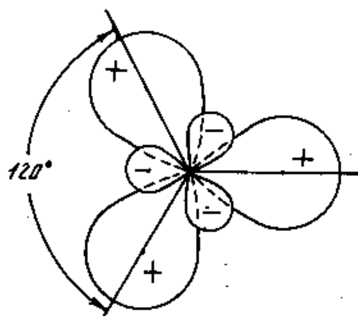
Kiểu lai hóa sp xảy ra khi tạo thành các muối halogenua của các nguyên tố như Be, Zn, Cd, Hg... Nguyên tử của những nguyên tố này ở trạng thái cơ bản có hai electron s đã ghép đôi khi được kích động, một electron s chuyển thành electron p và nguyên tử có hai electron độc thân. Để tạo thành liên kết với các nguyên tử halogen, hai hàm sóng của các electron s và p, nghĩa là các obitan s và p, tổ hợp với nhau tạo thành hai obitan lai hóa sp, mỗi obitan lai hóa có một electron độc thân. Hai obitan lai hóa đó cùng nằm trên một đường thẳng sẽ che phủ với hai obitan p cùng nằm trên đường thẳng

đó của hai nguyên tử halogen (Hình 17) tạo thành các phân tử có cấu tạo đường thẳng BeX_2, ZnX_2, CdX_2, HgX_2 (ở đây X là halogen). Nhờ vậy hai liên kết giữa kim loại và halogen đều giống nhau mặc dù do electron s và electron p tạo nên.

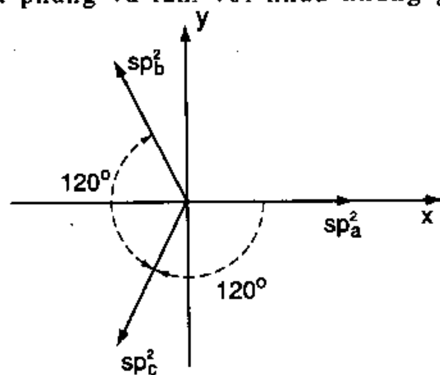


Hình 17 - Phân tử đường thẳng $BeCl_2$

Sự lai hóa sp^2. Đây là sự tổ hợp của obitan s và hai obitan p tạo nên ba obitan lai hóa sp^2 giống nhau, có trục cùng nằm trong mặt phẳng và làm với nhau những góc 120° (Hình 18).



Hình 18-Hình dạng của ba obitan lai hóa sp^2



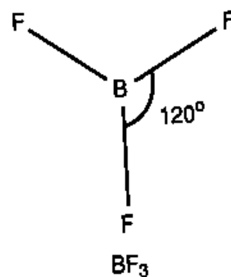
Hình 19-Phương của ba obitan lai hóa sp^2

Nếu trong mỗi obitan lai hóa sp đều có $\frac{1}{2}\psi_s^2$ và $\frac{1}{2}\psi_p^2$ thì trong mỗi obitan lai hóa sp^2 đều có $\frac{1}{3}\psi_s^2$ và $\frac{2}{3}\psi_p^2$. Giả sử hai obitan p tham gia vào tổ hợp là p_x và p_y và một trong ba obitan lai hóa sp^2 đó nằm trên trục x chẳng hạn (Hình 19) các obitan lai hóa có các hàm sóng như sau :

$$\psi_{sp_a^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \sqrt{2}\psi_{p_x})$$

$$\psi_{sp_b^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{p_y})$$

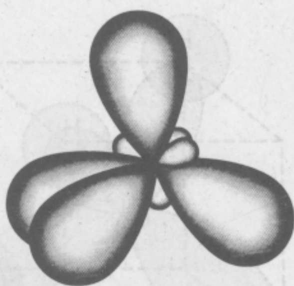
$$\psi_{sp_c^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{p_y})$$



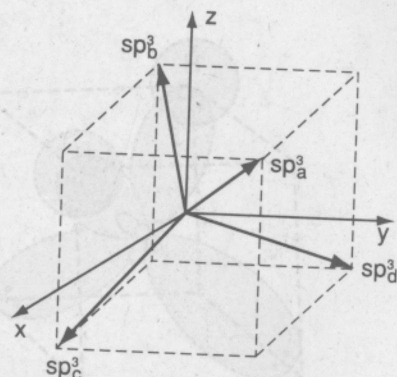
Dấu dương ở trước obitan p nói lên rằng obitan lai hóa có phần dương cùng chiều với phần dương của obitan p, còn dấu âm, ngược lại.

Kiểu lai hóa sp^2 xảy ra khi tạo thành các hợp chất của nguyên tố B chẳng hạn. Ở trạng thái bị kích động, nguyên tử B có ba electron độc thân : một electron s và hai electron p. Nhờ sự lai hóa sp^2, nguyên tử B có ba obitan lai hóa giống nhau có trục cùng nằm trong một mặt phẳng và làm với nhau những góc 120°. Mỗi obitan lai hóa có một electron độc thân sẽ che phủ với obitan nguyên tử của nguyên tố khác tạo thành liên kết. Nếu nguyên tố khác là F chẳng hạn thì phân tử BF_3 có cấu tạo hình tam giác đều với nguyên tử B ở trọng tâm của tam giác và ba nguyên tử F ở ba đỉnh của tam giác.

Sự lai hóa sp^3. Đây là sự tổ hợp của obitan s và ba obitan p tạo nên bốn obitan lai hóa sp^3 giống nhau về kích thước và hình dạng và hướng tới bốn đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là hạt nhân nguyên tử (Hình 20).



Hình 20-Hình dạng không gian của bốn obitan lai hóa sp^3



Hình 21-Phương của 4 obitan lai hóa sp^3

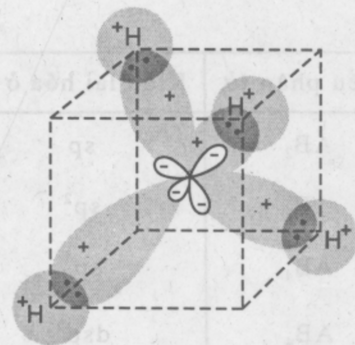
Trục của các obitan lai hóa sp^3 làm với nhau những góc bằng 109°28' và tứ diện đều sẽ có được khi ta lấy các đỉnh đối diện của một hình lập phương mà tâm là hạt nhân của nguyên tử (Hình 21). Nếu quy ước hệ tọa độ của nguyên tử đó như hình 21 thì các obitan lai hóa sp^3 có các hàm sóng như sau :

$$\psi_{sp_a^3} = \frac{1}{2}\left(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}\right) \quad ; \quad \psi_{sp_c^3} = \frac{1}{2}\left(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}\right)$$

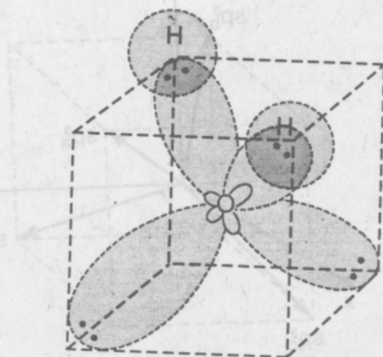
$$\psi_{sp_b^3} = \frac{1}{2}\left(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}\right) \quad ; \quad \psi_{sp_d^3} = \frac{1}{2}\left(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}\right)$$

Kiểu lai hóa sp^3 xảy ra khi tạo thành các hợp chất của những nguyên tố như C, Si, Ge... Trở lại phân tử CH_4 đã nói ở trên. Nguyên tử C ở trạng thái bị kích động có bốn electron độc thân : một electron s và ba electron p. Các obitan đó tổ hợp với nhau tạo thành bốn obitan lai hóa sp^3 giống nhau và hướng tới bốn đỉnh của tứ diện đều. Mỗi obitan lai hóa có một electron độc thân sẽ che phủ với một obitan 1s cũng có một electron độc thân của nguyên tử H tạo nên liên kết C–H. Bởi vậy bốn liên kết C–H đều giống nhau và làm với nhau những góc tứ diện 109°28' (Hình 22).

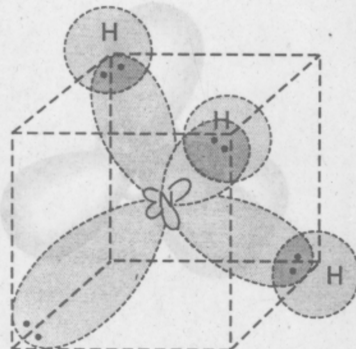
Nguyên tử O trong phân tử H_2O và nguyên tử N trong phân tử NH_3 cũng ở trạng thái lai hóa sp^3. Trong phân tử H_2O (Hình 23) hai obitan lai hóa sp^3 của O có electron độc thân che phủ với hai obitan 1s có electron độc thân tạo nên hai liên kết O–H, hai obitan lai hóa còn lại của oxi có hai cặp electron tự do không tham gia vào liên kết. Trong phân tử NH_3 (Hình 24), ba obitan lai hóa sp^3 có electron độc thân của N che phủ với ba obitan 1s có electron độc thân của ba nguyên tử H tạo nên ba liên kết N–H giống nhau, một obitan lai hóa sp^3 còn lại của N có cặp electron tự do không tham gia vào liên kết.



Hình 22 - Sự tạo thành liên kết trong phân tử tứ diện CH_4



Hình 23- Sự tạo thành liên kết trong phân tử H_2O



Hình 24-Sự tạo thành liên kết trong phân tử NH_3

Do có hiện tượng lai hóa sp^3 nên góc hóa trị HOH của phân tử H_2O và các góc hóa trị HNH trong phân tử NH_3 đều gần với góc tứ diện hơn là gần với 90°. Sự sai lệch một ít của các góc hóa trị đó so với góc tứ diện được giải thích như sau. Cặp electron tự do không tham gia vào liên kết chiếm obitan lai hóa khuếch tán tương đối rộng hơn so với obitan lai hóa chiếm bởi cặp electron liên kết (tạo thành liên kết) nên có tác dụng đẩy các cặp electron khác mạnh hơn so với cặp electron liên kết.

Trên đây chúng ta đã nói đến các kiểu lai hóa xảy ra giữa các obitan hóa trị s và p của nguyên tử . Khi nguyên tử có obitan hóa trị d thì ngoài các kiểu đã trình bày ở trên còn có các kiểu lai hóa khác như dsp^2, sp^3d, sp^3d^2 v.v..

Thành tựu to lớn nhất của thuyết lai hóa là giải thích được hình dạng của các phân tử (bảng 9).

Bảng 9

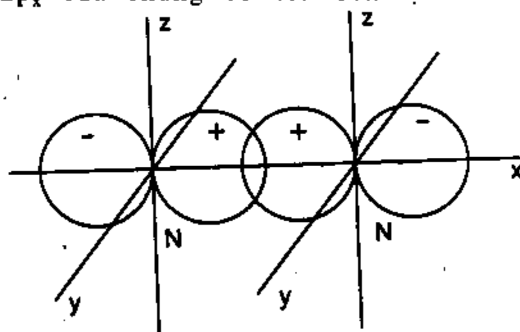
Hình dạng của một số phân tử

Kiểu phân tử	Kiểu lai hóa ở A	Hình dáng phân tử	Góc hóa trị	Các phân tử ví dụ
AB_2	sp	đường thẳng	180°	$BeCl_2$, $ZnCl_2$, CO_2
AB_3	sp^2	tam giác	120°	BF_3, BCl_3, SO_3
AB_4	sp^3	tứ diện	109°28'	CH_4,CCl_4, NH_4^+
AB_4	dsp^2	vuông	90°	$[PtCl_4]^{2-}$,$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
AB_5	sp^3d	lưỡng chóp	90° và 120°	PCl_5
AB_6	sp^3d^2	bát diện	90°	SF_6 , SiF_6^{2-}

Liên kết đơn, liên kết đôi và liên kết ba

Để đi đến vấn đề này, trước hết chúng ta xét sự tạo thành các liên kết trong phân tử N_2.

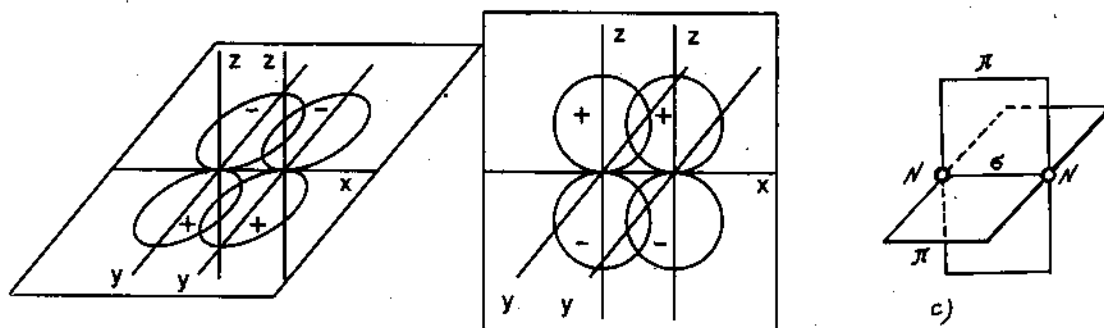
Nguyên tử nitơ có cấu hình electron $2s^2 2p^3$, mỗi obitan 2p có một electron độc thân và các obitan p luôn vuông góc với nhau. Khi hai nguyên tử N lại gần nhau, chẳng hạn theo phương của trục x, hai obitan $2p_x$ của chúng có electron độc thân sẽ che phủ nhau tạo thành liên kết (Hình 25). Liên kết được tạo nên bởi những electron mà obitan của chúng che phủ nhau cực đại ở tại trục nối giữa hai nguyên tử (thường gọi là trục liên kết) được gọi là *liên kết σ (xicma)*. Vùng che phủ đó của các obitan nguyên tử có trục đối xứng là trục liên kết, ở đây là trục x.



Hình 25-Sự tạo thành liên kết trong phân tử N_2

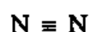
Hai obitan $2p_y$ của hai nguyên tử N có electron độc thân và phương song song với nhau sẽ che phủ nhau theo kiểu khác : chúng che phủ nhau ở cả hai bên của trục x, hai vùng che phủ ở về hai bên đó đối xứng với nhau qua hai mặt phẳng chứa trục x và trục z (Hình 26a). Liên kết được tạo nên bởi những electron mà obitan của chúng che phủ nhau cực đại ở hai phía của trục nối giữa hai nguyên tử gọi là liên kết π (pi).

Tương tự như vậy, hai obitan $2p_z$ của hai nguyên tử N cũng che phủ nhau tạo thành một liên kết π nữa (Hình 26b).



Hình 26 - Sự tạo thành những liên kết π trong phân tử N_2

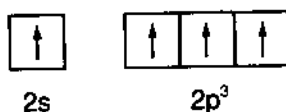
Như vậy trong phân tử N_2 có ba liên kết : một liên kết *σ và hai liên kết* π (Hình 26c). Liên kết hóa học giữa hai nguyên tử N trong phân tử N_2 là liên kết ba. Công thức cấu tạo đơn giản nhất của phân tử N_2 là :



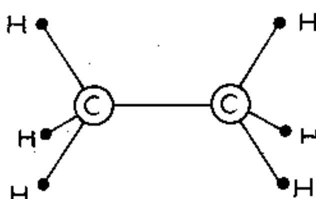
$$N \equiv N$$

Bây giờ chúng ta xét liên kết trong một số hợp chất quan trọng của C.

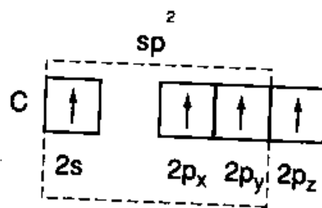
Phân tử C_2H_6 (etan). Nguyên tử C ở trạng thái bị kích thích có cấu hình electron:



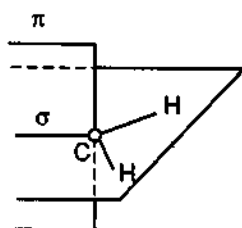
Trong phân tử C_2H_6, hai nguyên tử C đều ở trạng thái lai hóa sp^3, mỗi một obitan lai hóa có một electron độc thân. Ở mỗi nguyên tử C, ba obitan lai hóa sp^3 che phủ với ba obitan 1s của H có electron độc thân tạo thành ba liên kết C–H. Hai obitan lai hóa sp^3 còn lại ở hai nguyên tử C sẽ che phủ nhau tạo thành liên kết C–C. Tất cả những liên kết C–H và C–C đó là liên kết σ và là *liên kết đơn*. Phân tử C_2H_6 có cấu tạo không gian:

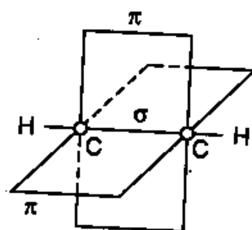


Phân tử C_2H_4 (etilen). Thực nghiệm cho thấy phân tử này có cấu tạo phẳng nghĩa là tất cả các nguyên tử và do đó các liên kết đều nằm trên một mặt phẳng. Do vậy trong phân tử C_2H_4, hai nguyên tử C đều ở trạng thái lai hóa sp^2. Trạng thái lai hóa sp^2 của nguyên tử C có thể được biểu diễn bằng sơ đồ :



Tất cả những obitan lai hóa sp^2 của hai nguyên tố C đều có electron độc thân, trục của những obitan đó nằm trong cùng một mặt phẳng, trong trường hợp này là mặt phẳng chứa trục x và trục y. Hai obitan lai hóa sp^2 của mỗi nguyên tử C che phủ với hai obitan 1s của H tạo thành hai liên kết C–H. Hai obitan lại hóa sp^2 còn lại ở hai nguyên tử C sẽ che phủ nhau tạo thành liên kết C–C. Tất cả những liên kết C–H và C-C đó đều nằm trong cùng mặt phẳng xy (Hình 27). Ở mỗi nguyên tử C còn có một obitan $2p_z$, vuông góc với mặt phẳng xy đó và có electron độc thân.

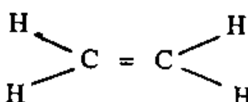




C_2H_4 C_2H_2

Hình 27- Sơ đồ các liên kết trong phân tử C_2H_4 *Hình 28-Sơ đồ các liên kết trong phân tử C_2H_2*

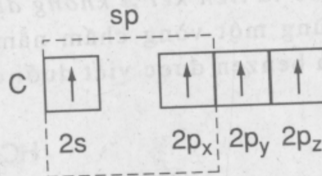
Hai obitan này che phủ nhau tạo thành một liên kết π. Như vậy giữa hai nguyên tử C có hai liên kết : một liên kết σ và một liên kết π. Đó là *liên kết đôi*. Công thức cấu tạo của C_2H_4 là :



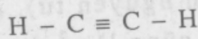
Phân tử C_2H_2 (axetilen). Đây là phân tử có cấu tạo đường thẳng :



Trong phân tử đó, hai nguyên tử C đều ở trạng thái lai hóa sp. Trạng thái lai hóa sp của nguyên tử C có thể biểu diễn bằng sơ đồ :

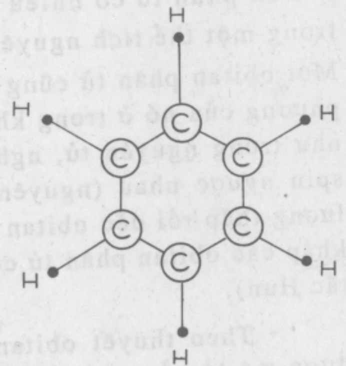


Tất cả những obitan lai hóa sp của hai nguyên tử C đều có electron độc thân. Trục của các obitan lai hóa đó, trong trường hợp này, là trục x. Một trong hai obitan lai hóa sp của nguyên tử C được dùng để tạo thành liên kết giữa hai nguyên tử C với nhau, còn một obitan nữa tạo thành liên kết σ với nguyên tử H. Hai obitan $2p_y$ và $2p_z$, còn lại ở mỗi nguyên tử C sẽ che phủ với hai obitan tương ứng của nguyên tử C kia tạo thành hai liên kết π. Như vậy giữa hai nguyên tử C có ba liên kết : một liên kết σ và hai liên kết π. Đó là *liên kết ba*. Công thức cấu tạo của phân tử C_2H_2 là :

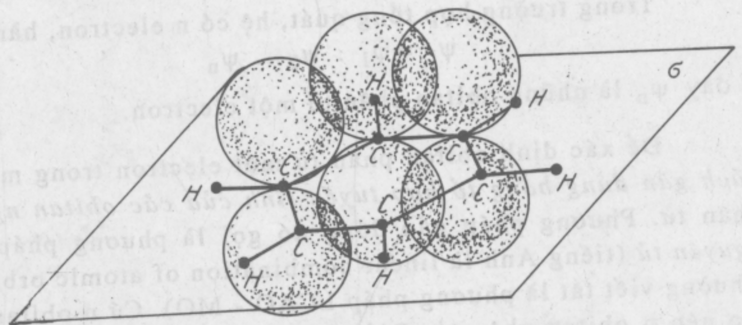


$$H - C \equiv C - H$$

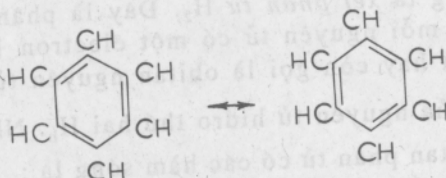
Phân tử C_6H_6 (benzen). Phân tử này có cấu tạo đặc biệt hơn :



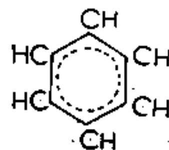
Giống như trong phân tử C_2H_4, những nguyên tử C ở trong phân tử C_6H_6 đều ở trạng thái lai hóa sp^2. Hai obitan lai hóa sp^2 ở mỗi nguyên tử C được dùng để tạo thành hai liên kết σ với hai nguyên tử C bên cạnh, còn một obitan lai hóa sp^2 nữa dùng để tạo thành liên kết σ với nguyên tử H. Cả ba liên kết này ở mỗi nguyên tử C đều nằm trong một mặt phẳng và làm với nhau những góc 120°. Vì vậy phân tử C_6H_6 có cấu tạo phẳng và có mạch vòng cacbon hình sáu cạnh. Ở mỗi nguyên tử C còn lại một obitan 2p không lai hóa có một electron độc thân. Sáu obitan 2p đó của sáu nguyên tử C che phủ nhau (hình 29) tạo thành ba liên kết π. Phân tử C_6H_6 có hai dạng công thức cấu tạo hỗ biến với nhau :



Hình 29- Sự che phủ của các obitan p của C trong C_6H_6



Như vậy rõ ràng không thể xác định được một trong ba liên kết π đó thuộc về cặp nguyên tử C nào mà ba liên kết π đó tỏa ra khắp cả vòng sáu cạnh của phân tử C_6H_6.Người ta nói rằng liên kết π đó là *liên kết π không định chỗ*. Để chỉ những liên kết π không định chỗ này người ta dùng một vòng chấm nằm trong hình sáu cạnh chỉ các liên kết π và công thức cấu tạo của benzen được viết dưới dạng linh hoạt hơn là :



Thuyết obitan phân tử (thuyết MO)

Trong khi thuyết VB vẫn giữ nguyên đặc tính của những nguyên tử ở trong phân tử, thuyết MO coi phân tử như là một hạt thống nhất trong đó có các electron chuyển động. Cũng như trong nguyên tử , mỗi electron trong phân tử được mô tả bằng một hàm sóng gọi là *obitan phân tử*. Obitan phân tử có nhiều tính chất tương tự *obitan nguyên tử*. Chỗ khác nhau chính là obitan nguyên tử có một tâm (một hạt nhân nguyên tử) còn obitan phân tử có nhiều tâm (nhiều hạt nhân nguyên tử). Xác suất tìm thấy electron trong một thể tích nguyên tố dv của phân tử cũng là ψ^2 dv giống như trong nguyên tử. Một obitan phân tử cũng được xác định bằng một số các số lượng tử chỉ năng lượng và phương của nó ở trong không gian. Quy tắc xếp electron vào obitan phân tử cũng giống như trong nguyên tử, nghĩa là mỗi obitan phân tử chỉ có thể có tối đa hai electron có spin ngược nhau (nguyên lí Paoli), electron bắt đầu xếp vào obitan phân tử có năng lượng thấp rồi đến obitan phân tử có năng lượng cao và các electron có xu hướng chiếm khắp các obitan phân tử có năng lượng như nhau để tổng spin của chúng là cực đại (quy tắc Hun).

- Theo thuyết obitan phân tử, những electron của cặp tạo liên kết cộng hóa trị được mô tả bằng các hàm sóng ψ_1 và ψ_2 gọi là *obitan phân tử một electron* và hàm sóng chung của hệ có thể biểu diễn bằng tích của hai hàm đó :

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2$$

Trong trường hợp tổng quát, hệ có n electron, hàm sóng chung của hệ là :

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdots \psi_n$$

ở đây ψ_n là những obitan phân tử một electron.

Để xác định obitan phân tử một electron trong một hệ phân tử, người ta *lấy một cách gần đúng bằng tổ hợp tuyến tính của các obitan nguyên tử* tạo nên liên kết trong phân tử. Phương pháp gần đúng đó gọi là phương pháp *tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử* (tiếng Anh là linear combination of atomic orbitals) của thuyết obitan phân tử (thường viết tắt là phương pháp LCAO - MO). Cứ n obitan nguyên tử tổ hợp với nhau thì tạo nên n obitan phân tử. Điều kiện để các obitan nguyên tử có thể tổ hợp với nhau là chúng có năng lượng gần nhau, che phủ nhau một mức độ rõ rệt và có cùng kiểu đối xứng đối với trục liên kết trong phân tử.

Để làm ví dụ, chúng ta *xét phân tử* H_2. Đây là phân tử đơn giản nhất được tạo nên bởi hai nguyên tử H, mỗi nguyên tử có một electron 1s. Những obitan nguyên tử tham gia tạo thành liên kết hay còn gọi là obitan nguyên tử hóa trị ψ_{1s_a} của nguyên tử hiđro thứ nhất H_a và ψ_{1s_b} của nguyên tử hiđro thứ hai H_b. Những obitan nguyên tử này tổ hợp với nhau cho hai obitan phân tử có các hàm sóng là :

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b}\right)$$

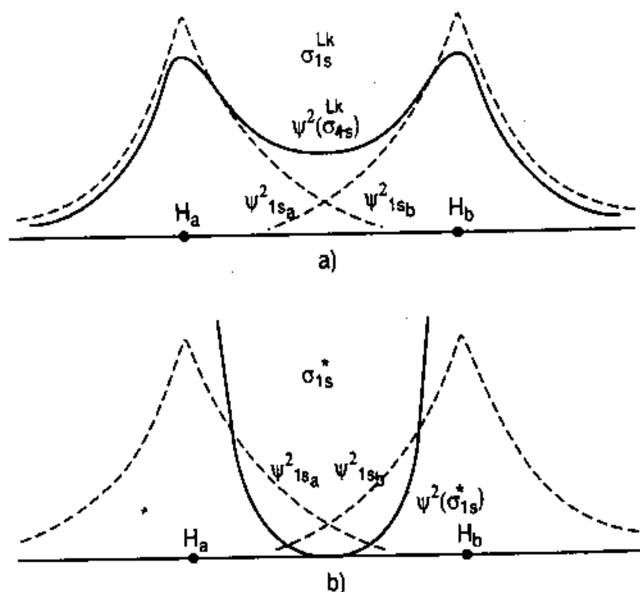
$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b}\right)$$

ψ_S là *hàm sóng đối xứng* và ψ_A là *hàm sóng phản đối xứng*. Dưới đây là ý nghĩa vật lí của hàm sóng đối xứng và hàm sóng phản đối xứng.

Khi trạng thái của electron trong phân tử được mô tả bằng hàm sóng đối xứng thì xác suất tìm thấy electron $\left(\psi_s^2\right)$ tập trung ở vùng nằm giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử H cho nên dẫn đến lực hút hai hạt nhân lại với nhau và liên kết được tạo thành. Xác suất đó tăng lên so với xác suất tìm thấy electron ở riêng mỗi nguyên tử H (Hình 30a). Obitan phân tử được mô tả bằng hàm sóng đối xứng ψ_s gọi là *obitan phân tử liên kết* (thường được kí hiệu bằng chữ lk).

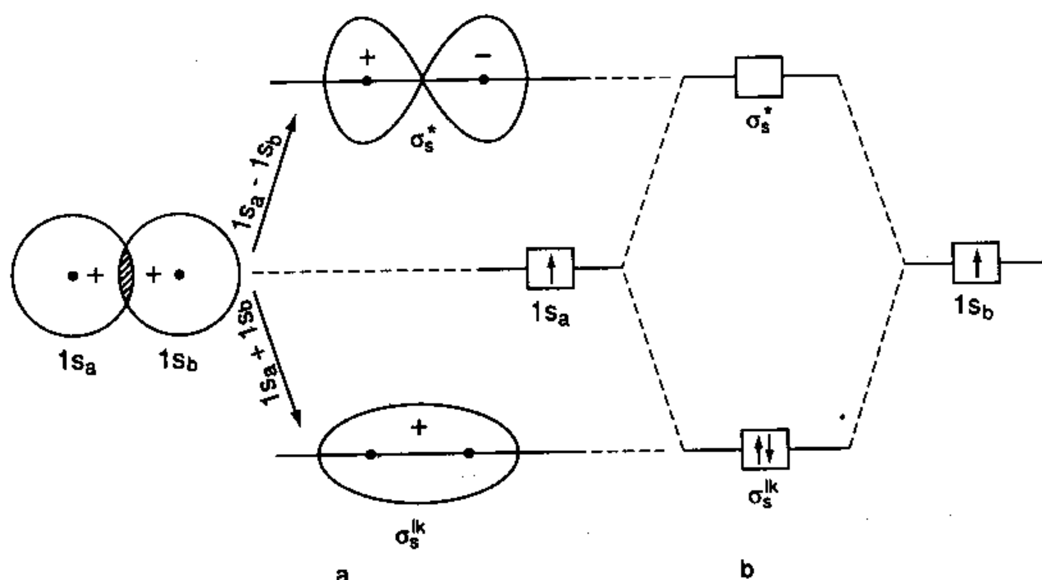
Ngược lại đối với hàm sóng phản đối xứng, xác suất tìm thấy electron (ψ_A^2) ở chính giữa khoảng cách của hai hạt nhân nguyên tử H bằng số không cho nên dẫn tới lực đẩy giữa hai hạt nhân đó và liên kết không được tạo thành (Hình 30b). Bởi vậy obitan phân tử được mô tả bằng hàm sóng phản đối xứng ψ_A được gọi là *obitan phân tử phản liên kết* (thường được kí hiệu bằng dấu hoa thị)

Những obitan phân tử liên kết và phản liên kết có hình dạng như được trình bày trong hình 31a. Cả hai obitan phân tử đối xứng đối với trục liên kết nghĩa là hàm sóng không biến đổi khi quay xung quanh trục liên kết. Những obitan phân tử có tính đối xứng như vậy được gọi là *obitan phân tử* σ.



Hình 30-Xác suất tìm thấy electron trong phân tử H_2
a) Trường hợp hàm sóng đối xứng
b) Trường hợp hàm sóng phản đối xứng

Obitan phân tử liên kết σ_s^{lk} có năng lượng thấp hơn obitan nguyên tử 1s. Khi electron được xếp vào obitan phân tử liên kết đó, năng lượng của hệ giảm xuống nên phân tử sẽ bền. Ngược lại obitan phân tử phản liên kết σ_s^* có năng lượng cao hơn obitan nguyên tử 1s. Khi electron được xếp vào obitan phân tử phản liên kết này, năng lượng của hệ tăng lên, phân tử sẽ không bền. Quan hệ giữa những obitan nguyên tử $1s_a$, $1s_b$ với những obitan phân tử σ_s^{lk}, σ_s^* được trình bày thành giản đồ năng lượng (Hình 31b).

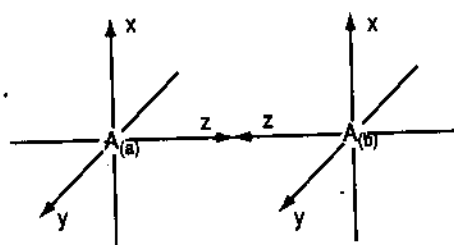


Hình 31-Sự tạo thành những obitan phân tử σ_s^{lk} và σ_s^* trong phân tử H_2
a) hình dạng của những obitan.
b)giản đồ năng lượngcủa chúng

Hai electron trong phân tử H_2 được xếp vào obitan phân tử σ_s^{lk} do đó cấu hình electron của phân tử H_2 là $(\sigma_s^{lk})^2$.

Khi có thêm electron nữa, electron đó được xếp vào obitan phân tử có năng lượng cao. Ví dụ như ion phân tử He_2^+ có ba electron, hai electron được xếp vào σ_s^{lk} và electron thứ ba được xếp vào σ_s^* và cấu hình electron của ion He_2^+ là $(\sigma_s^{lk})^2$, $(\sigma_s^*)^1$. Nếu có phân tử He_2, bốn electron của nó sẽ xếp đủ vào σ_s^{lk}, σ_s^* và phân tử có cấu hình electron là $(\sigma_s^{lk})^2$ $(\sigma_s^*)^2$. Trong trường hợp này, số electron ở obitan phân tử liên kết bằng số electron ở obitan phân tử phản liên kết nên phân tử He_2 là rất không bền và thực tế không tồn tại.

Một số phân tử khác gồm hai nguyên tử như nhau. Bây giờ chúng ta xét sang trường hợp các *phân tử hai nguyên tử như nhau kiểu* A_2 tạo nên bởi những nguyên tố thuộc chu kì hai : Li, Be, B, C, N, O, F và Ne. Để đơn giản hóa, chúng ta bỏ qua những obitan nguyên tử lớp trong và chỉ chú ý đến những obitan nguyên tử lớp ngoài cùng, nghĩa là những obitan nguyên tử hóa trị 2s, $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$. Vì các obitan p có phương khác nhau ở trong không gian cho nên trước tiên ta cần chọn hệ tọa độ cho các phân tử A_2 : lấy trục z làm trục liên kết của các phân tử (Hình 32).

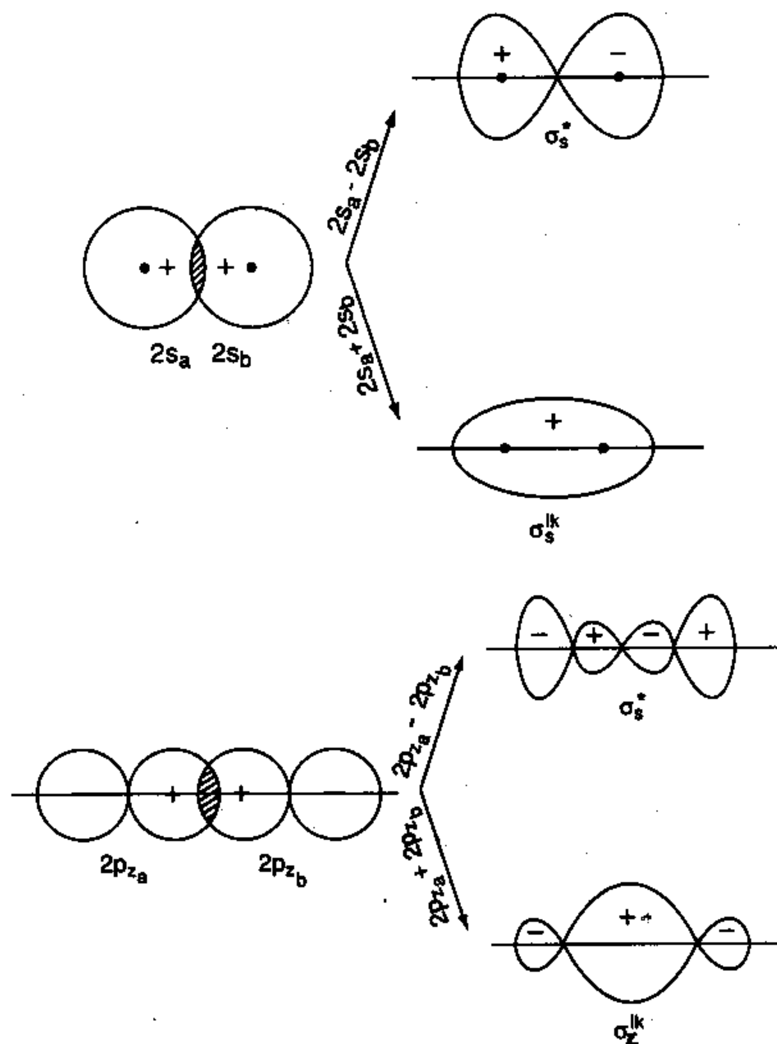


Hình 32-Hệ tọa độ đối với các phân tử A_2

Giống như trong phân tử H_2, trong phân

tử A_2 những obitan phân tử cũng được tạo nên nhờ các tổ hợp cộng và trừ của những obitan nguyên tử có thể che phủ nhau.

Những obitan 2s và obitan $2p_z$, của hai nguyên tử A che phủ nhau từng đôi một tạo nên các obitan phân tử σ^{lk} và σ^* (Hình 33).



Hình 33-Sự tạo thành những obitan phân tử σ_s^{lk} và σ_s^*, σ_z^{lk} và σ_z^* của phân tử A_2

Hàm sóng của những obitan phân tử σ đó có dạng :

$$\psi_{\sigma_s^{lk}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi 2s_a + \psi 2s_b)$$

$$\psi_{\sigma_s^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi 2s_a - \psi 2s_b)$$

$$\psi_{\sigma_z^{lk}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi 2p_{za} + \psi 2p_{zb})$$

$$\psi_{\sigma_z^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi 2p_{za} - \psi 2p_{zb})$$

Những obitan phân tử σ trên đây đều đối xứng đối với trục z. Còn những obitan nguyên tử vuông góc với trục z như $2p_x$ và $2p_y$ của hai nguyên tử A che phủ nhau từng đôi một tạo nên những obitan phân tử không đối xứng đối với trục z.

Khi quay những obitan phân tử này một góc 180° quanh trục z, chúng đổi dấu, nói cách khác chúng đối xứng qua mặt phẳng đựng trục z. Những obitan phân tử kiểu này gọi là *obitan phân tử π* (pi). *Cũng có obitan phân tử π liên kết (π^{lk})* và *obitan phân tử π phản liên kết (π^*)*. Dưới đây là hình dạng của hai obitan phân tử Π_y^{lk} và π_y^* tạo nên bởi hai obitan nguyên tử $2p_y$ (Hình 34).

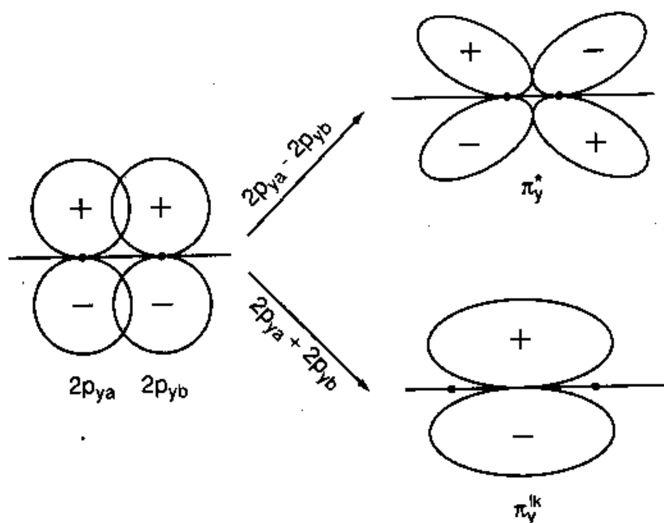
Hàm sóng của những obitan phân tử π tạo nên bởi những obitan $2p_x$ và $2p_y$ có dạng :

$$\psi_{\pi_x^{lk}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi 2p_{xa} + \psi 2p_{xb}) \quad ; \quad \psi_{\pi_y^{lk}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi 2p_{ya} + \psi 2p_{yb})$$

$$\psi_{\pi_x^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi 2p_{xa} - \psi 2p_{xb}) \quad ; \quad \psi_{\pi_y^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi 2p_{ya} - \psi 2p_{yb})$$

Bây giờ chúng ta xét giản đồ năng lượng của những obitan phân tử của phân tử A_2 đã xét trên đây (Hình 35).

Ở hai giản đồ là mức năng lượng của các obitan nguyên tử hóa trị, ở giữa là mức năng lượng của các obitan phân tử : mức năng lượng được xếp theo thứ tự từ thấp đến cao. Chúng ta đã biết trong nguyên tử nhiều electron, năng lượng của obitan 2s thấp hơn năng lượng của obitan 2p nên trên giản đồ, mức 2p xếp cao hơn mức 2s. Còn năng lượng của các obitan phân tử được xếp theo thứ tự (Hình 35a) :



Hình 34-Sự tạo thành những obitan phân tử π_y^{lk} và π_y^* của phân tử A_2

$$\sigma_{2s}^{lk} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z^{lk} < \pi_x^{lk} = \pi_y^{lk} < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Nhưng khi năng lượng giữa các obitan 2s và 2p trộn lẫn với nhau (lai hóa) một phần nào, cụ thể là obitan $2p_z$ có thể tham gia một phần cùng với obitan 2s để tổ hợp các obitan phân tử σ_{2s}, do đó làm những obitan này trở nên bền hơn. Mặt khác obitan 2s cũng có thể tham gia một phần cùng với obitan $2p_z$ để tổ hợp nên các obitan phân tử σ_z và làm cho những obitan phân tử đó trở nên kém bền hơn. Bởi vậy đưa đến kết quả là obitan phân tử σ_Z^{lk} có năng lượng cao hơn π_X^{lk} và π_Y^{lk} làm cho thứ tự mức năng lượng các obitan phân tử thay đổi như sau (Hình 35b) :

$$\sigma_{2s}^{lk} < \sigma_{2s}^* < \pi_x^{lk} = \pi_y^{lk} < \sigma_z^{lk} < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Dùng giản đồ năng lượng, xếp các electron hóa trị của những nguyên tử tạo liên kết trong phân tử vào những obitan phân tử trên giản đồ, chúng ta được cấu hình electron của phân tử A_2 ở trạng thái cơ bản.

Trong thuyết MO người ta không đưa ra khái niệm hóa trị. Bởi vậy để dễ so sánh với thuyết VB, chúng ta có thể suy ra một cách hình thức số liên kết hay còn gọi là độ bội của liên kết trong phân tử bằng cách lấy tổng số electron ở obitan phân tử liên kết trừ tổng số electron ở obitan phân tử phản liên kết rồi chia đôi.

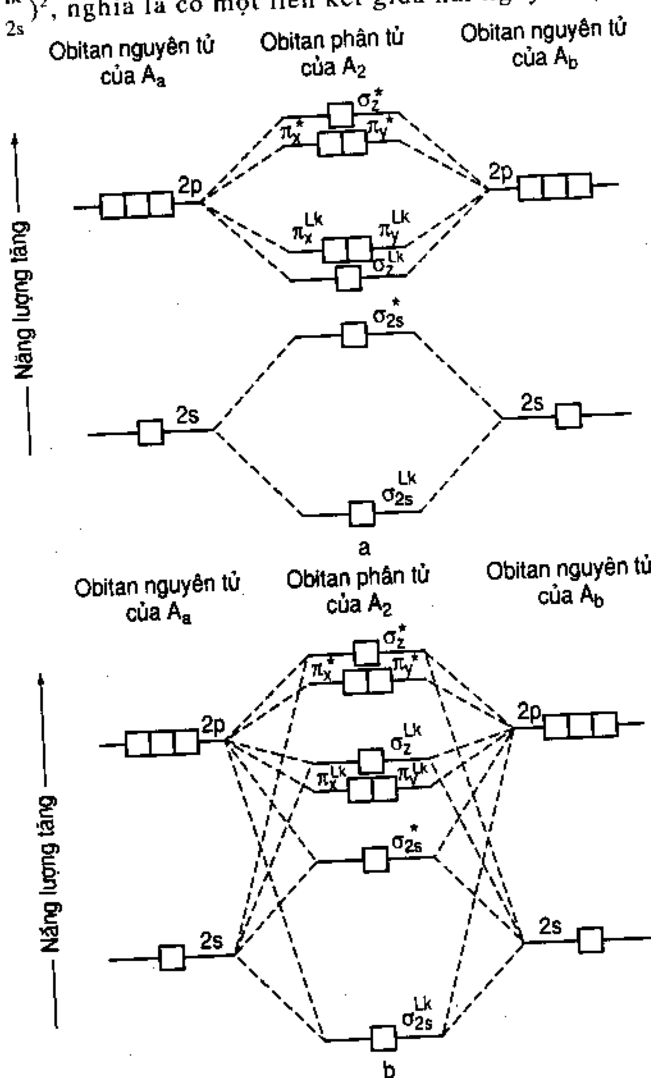
Dưới đây là cấu hình electron của các phân tử A_2 ở trạng thái cơ bản trong đó A là nguyên tố chu kì hai.

Phân tử Li_2 tạo nên bởi hai nguyên tử Li, mỗi nguyên tử có một electron hóa trị 2s. Phân tử Li_2 có cấu hình electron là $(\sigma^{lk}_{2s})^2$, nghĩa là có một liên kết giữa hai nguyên tử Li.

Phân tử Be_2 với 4 electron hóa trị có cấu hình electron$(\sigma^{lk}_{2s})^2$,$(\sigma^{*}_{2s})^2$, nghĩa là không có liên kết giữa hai nguyên tử Be. Trên thực tế người ta không phát hiện được phân tử này.

Phân tử B_2 với 6 electron hóa trị có cấu hình electron (σ^{lk}_{2s}) $(\sigma^{*}_{2s})^2(\pi^{lk}_{x})$ (π^{lk}_{y}), nghĩa là có 2 electron độc thân. Thực nghiệm xác nhận sự có mặt 2 electron độc thân qua tính thuận từ của phân tử B_2. Ở đây ta thấy rõ electron trong phân tử cũng tuân theo quy tắc Hun như trong nguyên tử : hai electron sau cùng của phân tử dàn đều ở cả hai obitan π^{lk} của phân tử.

Phân tử C_2 với 8 electron hóa trị ở hai nguyên tử C có cấu hình electron $(\sigma^{lk}_{2s})^2$ $(\sigma^{*}_{2s})^2$ $(\pi^{lk}_{x})^2$ $(\pi^{lk}_{y})^2$, nghĩa là có hai liên kết giữa hai nguyên tử C.



Hình 35-Giản đồ năng lượng những obitan phân tử của phân tử A_2 khi không có sự lai hóa giữa 2s và 2p(a) và khi có sự lai hóa (b). Ô vuông chỉ obitan, vạch ngang chỉ mức năng lượng và đường chấm chỉ quan hệ giữa các obitan nguyên tử và phân tử.

Phân tử N_2 với 10 electron hóa trị ở hai nguyên tử N có cấu hình electron $(\sigma^{lk}_{2s})^2$ $(\sigma^{*}_{2s})^2$ $(\sigma^{lk}_{z})^2$ $(\pi^{lk}_{x})^2$ $(\pi^{lk}_{y})^2$, nghĩa là có ba liên kết giữa hai nguyên tử N. Ở đây

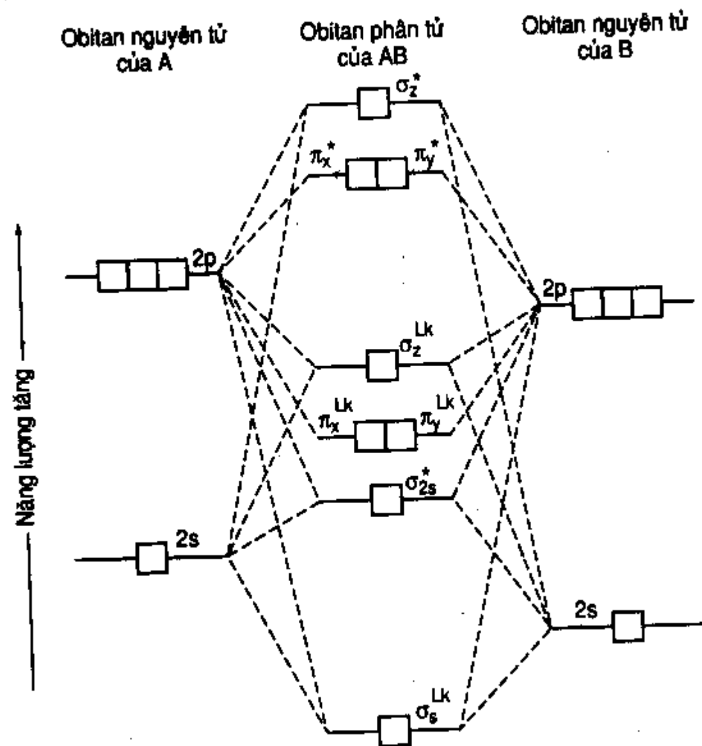
cần chú ý rằng từ Li, Be, đến C, sự chênh lệch về năng lượng giữa obitan 2s và obitan 2p không lớn lắm nên giản đồ năng lượng của các obitan phân tử của chúng là giản đồ b trên hình 35, còn từ N đến Ne sự chênh lệch đó tăng lên nhiều nên giản đồ năng lượng của các obitan phân tử của chúng là giản đồ a trên hình 35.

Phân tử O_2 với 12 electron hóa trị ở hai nguyên tử O có cấu hình electron $(\sigma_{2s}^{lk})^2$ $(\sigma_{2s}^{*})^2 (\sigma_{z}^{lk})^2 (\pi_{x}^{lk})^2 (\pi_{y}^{lk})^2 (\pi_{x}^{*})(\pi_{y}^{*})$, nghĩa là có hai liên kết, nhưng ở đây phân tử có hai electron độc thân ở hai obitan phân tử π^* phù hợp với tính thuận từ của oxi ở trạng thái cơ bản mà thuyết cặp electron không thể giải thích được.

Phân tử F_2 với 14 electron hóa trị ở hai nguyên tử F có cấu hình electron $(\sigma_{2s}^{lk})^2$ $(\sigma_{2s}^{*})^2 (\sigma_{z}^{lk})^2 (\pi_{x}^{lk})^2 (\pi_{y}^{lk})^2 (\pi_{z}^{*})^2 (\pi_{y}^{*})^2$, nghĩa là có một liên kết giữa hai nguyên tử F.

Phân tử Ne_2 với 16 electron ở hai nguyên tử Ne có cấu hình electron $(\sigma_{2s}^{lk})^2$ $(\sigma_{2s}^{*})^2 (\sigma_{z}^{lk})^2 (\pi_{x}^{lk})^2 (\pi_{y}^{lk})^2 (\pi_{z}^{*})^2 (\pi_{y}^{*})^2 (\sigma_{z}^{*})^2$, nghĩa là không có liên kết nào giữa hai nguyên tử Ne. Trên thực tế, phân tử này không tồn tại.

Phân tử gồm hai nguyên tử khác nhau. Đối với các *phân tử hai nguyên tử khác nhau kiểu AB* được tạo nên bởi các nguyên tố chu kì hai, ta cũng được giản đồ năng lượng (Hình 36) tương tự giản đồ b ở trên hình 35. Điều khác ở đây là trong hai nguyên tử tạo nên phân tử có một nguyên tử âm điện hơn nguyên tử kia, nghĩa là có obitan hóa trị với năng lượng thấp hơn obitan hóa trị tương ứng của nguyên tử kia. Chẳng hạn nguyên tử B âm điện hơn nguyên tử A, trên giản đồ những obitan s và p của nguyên tử A xếp trên những obitan s và p của nguyên tử B. Những obitan của phân tử AB cũng được tạo nên một cách tương tự, nhưng trong obitan phân tử liên kết, nguyên tử B đóng góp phần lớn hơn nguyên tử A và ngược lại, trong obitan phân tử phản liên kết, nguyên tử A đóng góp phần lớn hơn nguyên tử B. Điều này có nghĩa là electron ở obitan phân tử liên kết trong phần lớn thời gian ở gần



Hình 36-Giản đồ năng lượng những obitan phân tử của phân tử AB trong đó B âm điện hơn A

nguyên tử B hơn và electron ở obitan phân tử phản liên kết trong phần lớn thời gian ở gần nguyên tử A hơn. Trong một phân tử bền, số electron ở obitan phân tử liên kết có nhiều hơn số electron ở obitan phân tử phản liên kết cho nên mật độ electron trong phân tử tập trung một mức độ lớn ở nguyên tử B. Bởi vậy ở nguyên tử B xuất hiện một điện tích âm nào đó và ở nguyên tử A, một điện tích dương nào đó. Người ta nói phân tử AB trở nên có cực.

Dùng giản đồ năng lượng trên đây, xếp electron hóa trị của những nguyên tử tạo nên phân tử vào obitan phân tử ta được cấu hình electron của những phân tử AB. Dưới đây là cấu hình electron của một số phân tử AB tạo nên bởi các nguyên tố chu kì hai :

Phân tử BN tạo nên bởi nguyên tử B có cấu hình electron $2s^22p$ và nguyên tử N có cấu hình electron $2s^22p^3$, với 8 electron hóa trị sẽ có cấu hình electron $(\sigma_{2s}^{lk})^2$ $(\sigma_{2s}^{*})^2$ $(\pi_x^{lk})^2$ $(\pi_y^{lk})^2$, nghĩa là có hai liên kết giữa B và N.

Phân tử CN với 9 electron hóa trị ở C và N có cấu hình electron $(\sigma_{2s}^{lk})^2$ $(\sigma_{2s}^{*})^2$ $(\pi_x^{lk})^2$ $(\pi_y^{lk})^2$ (σ_z^{lk}), nghĩa là có hai liên kết rưỡi giữa C và N.

Phân tử CO với 10 electron hóa trị ở C và O có cấu hình electron $(\sigma_{2s}^{lk})^2$ $(\sigma_{2s}^{*})^2$ $(\pi_{2s}^{lk})^2$ $(\pi_y^{lk})^2$ $(\sigma_z^{lk})^2$, nghĩa là có ba liên kết giữa C và O.

Phân tử NO với 11 electron hóa trị ở N và O có cấu hình electron $(\sigma_{2s}^{lk})^2$ $(\sigma_{2s}^{*})^2$ $(\pi_x^{lk})^2$ $(\pi_y^{lk})^2(\sigma_z^{lk})$ (π_x^{*}), nghĩa là có hai liên kết rưỡi giữa N và O. Phân tử NO có một electron độc thân trên obitan phân tử π^*, điều này phù hợp với tính thuận từ của NO.

Trên đây chúng ta đã xét thuyết MO qua các phân tử gồm hai nguyên tử. Đối với các phân tử nhiều nguyên tử, thuyết MO cũng được áp dụng tương tự như đối với các phân tử hai nguyên tử. Lợi dụng tính chất đối xứng của phân tử, người ta có thể rút gọn những phép tính cần thiết để tìm ra các obitan phân tử.

So sánh thuyết VB và thuyết MO

Trên đây đã trình bày cách mô tả liên kết cộng hóa trị theo thuyết VB và thuyết MO. Bây giờ chúng ta so sánh định tính hai thuyết đó để thấy rõ chỗ mạnh và chỗ yếu của mỗi thuyết.

Với những phương pháp tính toán gần đúng và xuất phát từ những luận điểm cơ bản khác nhau, thuyết VB và thuyết MO đều đưa đến một số kết quả chung sau đây :

- Cả hai thuyết đều dẫn đến sự phân bố giống nhau của electron trong phân tử.
- Trong hai thuyết, yếu tố quan trọng nhất để tạo thành liên kết cộng hóa trị là sự tập trung xác suất tìm thấy electron (hay mật độ electron) ở giữa hai hạt nhân nguyên tử.
- Để có thể tạo thành liên kết, các obitan của những nguyên tử liên kết phải che phủ nhau.
- Hai thuyết đều phân biệt liên kết σ và liên kết π .

Cái chung đó giữa hai thuyết thể hiện ở liên kết hai tâm, vì rằng thuyết VB khác với thuyết MO là không thể xét đến liên kết nhiều tâm.

Ưu điểm nổi bật của thuyết VB so với thuyết MO là mô tả phân tử một cách cụ thể : cho phép dùng khái niệm hóa trị rất quen thuộc trong hóa học và biểu diễn một phân tử bằng công thức cấu tạo. Do vậy thuyết VB tỏ ra tiện lợi trong khi trình bày lí thuyết. Nhưng thuyết VB không giải thích được sự tồn tại của ion H_2^+, tính thuận từ của phân tử O_2 v.v...

Trong khi đó thuyết MO tỏ ra nhất quán hơn : cho phép mô tả liên kết hóa học trong bất kì phân tử nào. Ngay bản chất của liên kết kim loại cũng chỉ được mô tả một cách thỏa mãn theo thuyết MO. Ngoài ra ưu điểm nổi bật của thuyết MO là mô tả được trạng thái bị kích động của phân tử. Những trạng thái sinh ra do sự chuyển electron khi hấp thụ ánh sáng trong vùng tử ngoại hay vùng trông thấy có thể được mô tả một cách đơn giản theo thuyết MO. Vì vậy thuyết MO giải thích được quang phổ electron của phân tử.

Tuy nhiên cần chú ý rằng ngay khi dùng những kết quả chính xác nhất của lời giải phương trình sóng Scrôđingơ (rất chính xác hơn phương pháp LCAO) thuyết MO cũng chỉ mô tả được trạng thái của electron trong phân tử gần với trạng thái thực. Bởi vậy bất kì một kết luận nào rút ra từ thuyết VB hay thuyết MO chỉ được gọi là xác thực khi phù hợp với thực nghiệm. Trong giáo trình này chúng tôi giới thiệu cả hai thuyết để chúng bổ sung cho nhau và tùy trường hợp cụ thể có thể vận dụng thuyết này nhiều hơn thuyết kia.

Năng lượng của liên kết cộng hóa trị

Một trong những tính chất quan trọng của liên kết cộng hóa trị là độ bền của liên kết. Thước đo độ bền đó là *năng lượng liên kết*. Liên kết càng bền, năng lượng liên kết càng lớn. Năng lượng của liên kết cộng hóa trị trong một phân tử là năng lượng cần thiết để làm đứt liên kết đó ra. Năng lượng của liên kết tăng lên khi độ bội của liên kết tăng.

Đối với những phân tử hai nguyên tử kiểu A_2, năng lượng của liên kết chính là nhiệt của phản ứng phân hủy (hay còn gọi là năng lượng phân hủy) phân tử thành nguyên tử ở trạng thái khí. Dưới đây là năng lượng liên kết trong một số phân tử hai nguyên tử (bảng 10).

Bảng 10

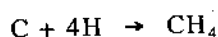
Năng lượng liên kết trong phân tử hai nguyên tử
(bằng *kJ/mol*)

Phân tử	Năng lượng liên kết, *kJ/mol*	Phân tử	Năng lượng liên kết, *kJ/mol*
Li_2	107	N_2	942
Na_2	71	O_2	494
K_2	50	H_2	435
Rb_2	46	HF	560
Cs_2	43	HCl	426
F_2	159	HBr	364
Cl_2	242	HI	293
Br_2	192	NO	627
I_2	150	CO	1070

Qua bảng 10 ta thấy những phân tử tương tự nhau có năng lượng liên kết khá gần nhau. Trong những phân tử kim loại kiềm, năng lượng liên kết khá bé và giảm xuống khi số thứ tự nguyên tố tăng lên. Trong các halogen, năng lượng liên kết lớn hơn và cũng giảm dần từ Cl_2 đến I_2. Tuy nhiên năng lượng liên kết trong phân tử của những nguyên tố đứng cạnh nhau trong chu kì lại chênh lệch với nhau nhiều. Năng lượng liên kết trong O_2 bằng một nửa năng lượng liên kết trong N_2 và lớn gấp ba năng lượng liên kết trong F_2. Điều đó dễ hiểu khi chú ý đến độ bội của liên kết trong N_2 là 3, trong O_2 là 2 và trong F_2 là 1.

Đối với những phân tử nhiều nguyên tử kiểu AB_n, trong đó chỉ có liên kết giữa A và B, năng lượng trung bình của liên kết A – B có giá trị tuyệt đối bằng 1/n năng lượng tạo thành phân tử đó từ các nguyên tử ở trạng thái khí.

Ví dụ. Năng lượng tạo thành của quá trình :



$$C + 4H \rightarrow CH_4$$

là – 1659 *kJ/mol*, năng lượng trung bình của mỗi liên kết C–H trong CH_4 là :

$$E_{C-H} = \frac{1659}{4} = 414\ kJ/mol$$

Nếu lần lượt làm đứt từng liên kết một của phân tử AB_n thì quá trình làm đứt đó sẽ làm biến đổi cấu hình electron và hạt nhân của hệ và do đó làm biến đổi năng lượng tương tác của những nguyên tử trong phân tử. Ví dụ như trong phân tử CH_4 có các góc HCH là 109°28', khi tách ra một nguyên tử H biến thành nhóm CH_3 có các góc HCH là 120°, nghĩa là cấu tạo tứ diện của phân tử CH_4 biến thành cấu tạo tam giác của nhóm CH_3. Đây là lí do tại sao những năng lượng cần để làm dứt từng liên kết trong phân tử là khác nhau và khác với năng lượng trung bình của liên kết.

Ví dụ : Năng lượng cần để làm dứt những liên kết C–H trong CH_4 lần lượt bằng 426, 367, 517 và 334 *kJ/mol*.

Có những trường hợp, những năng lượng cần để làm đứt những liên kết trong phân tử không khác với nhau nhiều lắm và do đó không khác nhiều với năng lượng trung bình của liên kết.

Ví dụ : Năng lượng cần làm đứt liên kết O–H thứ nhất và thứ hai trong phân tử H_2O là 493 và 426 *kJ/mol* và năng lượng trung bình của liên kết O–H là 460 *kJ/mol* . Điều này được giải thích là khi tách những nguyên tử H ra khỏi H_2O, trạng thái lai hóa của O không biến đổi. Ở trạng thái cơ bản, O có hai electron hóa trị độc thân ; hai electron này được dùng để tạo thành hai liên kết O–H trong phân tử H_2O nên khi tách nguyên tử H, trạng thái hóa trị của O biến đổi tương đối ít và quá trình tách H không đòi hỏi một năng lượng kích động tương đối lớn.

Vấn đề sẽ xảy ra ngược lại trong những trường hợp khác :

Ví dụ 1 : Năng lượng cần làm đứt liên kết Hg–Cl thứ nhất và thứ hai trong phân tử $HgCl_2$ là 338 và 104 *kJ/mol* và năng lượng trung bình của liên kết là 221 *kJ/mol* . Sự chênh lệch lớn về năng lượng của những liên kết được giải thích là khi liên kết Hg–Cl thứ nhất bị đứt ra, trạng thái hóa trị của nguyên tử Hg biến đổi ít trong khi việc đứt liên kết Hg–Cl thứ hai biến nguyên tử Hg từ trạng thái sp sang trạng thái s^2 giải phóng một năng lượng đáng kể bù cho năng lượng cần để làm đứt liên kết.

Ví dụ 2 : Năng lượng cần để làm đứt liên kết C–O thứ nhất và thứ hai trong phân tử CO_2 là 530 và 1070 *kJ/mol* và năng lượng trung bình của mỗi liên kết là 802 *kJ/mol* . Sự khác nhau lớn về năng lượng cần để làm đứt liên kết trong trường hợp này là do việc tách một nguyên tử O khỏi phân tử CO_2 đã chuyển liên kết C–O còn lại trong phân tử từ một liên kết đôi thành một liên kết ba trong CO.

Thật vậy năng lượng của liên kết giữa hai nguyên tử tăng lên khi độ bội của liên kết đó tăng lên, nhưng nói chung năng lượng của liên kết đôi không đúng bằng hai lần năng lượng của liên kết đơn hay năng lượng của liên kết ba không đúng gấp ba năng lượng của liên kết đơn (bảng 11).

Bảng 11

Năng lượng của các kiểu liên kết
(*kJ/mol*)

Liên kết	Năng lượng liên kết	Liên kết	Năng lượng liên kết	Liên kết	Năng lượng liên kết
C – C	348	C – N	305	N – N	163
C = C	635	C = N	617	N = N	409
C ≡ C	830	C ≡ N	890	N ≡ N	945

Độ dài liên kết

Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai hạt nhân của những nguyên tử liên kết với nhau. Độ dài liên kết không thể tính toán lí thuyết được mà chỉ có thể xác định chính xác bằng các phương pháp thực nghiệm. Dưới đây là độ dài liên kết trong một số phân tử hai nguyên tử được đo bằng Å (bảng 12).

Bảng 12

Độ dài liên kết trong một số phân tử (Å)

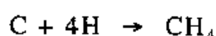
Phân tử	Độ dài liên kết	Phân tử	Độ dài liên kết	Phân tử	Độ dài liên kết	Phân tử	Độ dài liên kết
F_2	1,42	HF	0,92	ClF	1,63	H_2	0,74
Cl_2	1,99	HCl	1,27	BrF	1,76	N_2	1,094
Br_2	2,28	HBr	1,41	BrCl	2,14	O_2	1,207
I_2	2,67	HI	1,61	ICl	2,32	NO	1,151
						CO	1,128

Trong những hợp chất khác nhau, độ dài của cùng một liên kết thường biến đổi không đáng kể. Điều này cho thấy rằng bản chất của liên kết quyết định tính chất của liên kết đó. Dưới đây là độ dài của những liên kết O – H ; C – C ; và C – H trong các hợp chất khác nhau (bảng 13).

Qua bảng 10 ta thấy những phân tử tương tự nhau có năng lượng liên kết khá gần nhau. Trong những phân tử kim loại kiềm, năng lượng liên kết khá bé và giảm xuống khi số thứ tự nguyên tố tăng lên. Trong các halogen, năng lượng liên kết lớn hơn và cũng giảm dần từ Cl_2 đến I_2. Tuy nhiên năng lượng liên kết trong phân tử của những nguyên tố đứng cạnh nhau trong chu kì lại chênh lệch với nhau nhiều. Năng lượng liên kết trong O_2 bằng một nửa năng lượng liên kết trong N_2 và lớn gấp ba năng lượng liên kết trong F_2. Điều đó dễ hiểu khi chú ý đến độ bội của liên kết trong N_2 là 3, trong O_2 là 2 và trong F_2 là 1.

Đối với những phân tử nhiều nguyên tử kiểu AB_n, trong đó chỉ có liên kết giữa A và B, năng lượng trung bình của liên kết A – B có giá trị tuyệt đối bằng 1/n năng lượng tạo thành phân tử đó từ các nguyên tử ở trạng thái khí.

Ví dụ. Năng lượng tạo thành của quá trình :



$$C + 4H \rightarrow CH_4$$

là – 1659 *kJ/mol*, năng lượng trung bình của mỗi liên kết C–H trong CH_4 là :

$$E_{C-H} = \frac{1659}{4} = 414\ kJ/mol$$

Nếu lần lượt làm đứt từng liên kết một của phân tử AB_n thì quá trình làm đứt đó sẽ làm biến đổi cấu hình electron và hạt nhân của hệ và do đó làm biến đổi năng lượng tương tác của những nguyên tử trong phân tử. Ví dụ như trong phân tử CH_4 có các góc HCH là 109°28', khi tách ra một nguyên tử H biến thành nhóm CH_3 có các góc HCH là 120°, nghĩa là cấu tạo tứ diện của phân tử CH_4 biến thành cấu tạo tam giác của nhóm CH_3. Đây là lí do tại sao những năng lượng cần để làm dứt từng liên kết trong phân tử là khác nhau và khác với năng lượng trung bình của liên kết.

Ví dụ : Năng lượng cần để làm đứt những liên kết C–H trong CH_4 lần lượt bằng 426, 367, 517 và 334 *kJ/mol*.

Có những trường hợp, những năng lượng cần để làm đứt những liên kết trong phân tử không khác với nhau nhiều lắm và do đó không khác nhiều với năng lượng trung bình của liên kết.

Ví dụ : Năng lượng cần làm đứt liên kết O–H thứ nhất và thứ hai trong phân tử H_2O là 493 và 426 *kJ/mol* và năng lượng trung bình của liên kết O–H là 460 *kJ/mol* . Điều này được giải thích là khi tách những nguyên tử H ra khỏi H_2O, trạng thái lai hóa của O không biến đổi. Ở trạng thái cơ bản, O có hai electron hóa trị độc thân ; hai electron này được dùng để tạo thành hai liên kết O–H trong phân tử H_2O nên khi tách nguyên tử H, trạng thái hóa trị của O biến đổi tương đối ít và quá trình tách H không đòi hỏi một năng lượng kích động tương đối lớn.

Vấn đề sẽ xẩy ra ngược lại trong những trường hợp khác :

Ví dụ 1 : Năng lượng cần làm đứt liên kết Hg–Cl thứ nhất và thứ hai trong phân tử $HgCl_2$ là 338 và 104 *kJ/mol* và năng lượng trung bình của liên kết là 221 *kJ/mol* . Sự chênh lệch lớn về năng lượng của những liên kết được giải thích là khi liên kết Hg–Cl thứ nhất bị đứt ra, trạng thái hóa trị của nguyên tử Hg biến đổi ít trong khi việc đứt liên kết Hg–Cl thứ hai biến nguyên tử Hg từ trạng thái sp sang trạng thái s^2 giải phóng một năng lượng đáng kể bù cho năng lượng cần để làm đứt liên kết.

Bảng 13

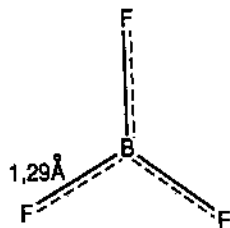
Sự biến đổi độ dài của một liên kết trong các hợp chất khác nhau

Liên kết	Phân tử	Độ dài của liên kết, Å
O – H	Nước, H_2O	0,96
O – H	Nước oxi, H_2O_2	0,97
O – H	Rượu metylic, CH_3OH	0,96
O – H	Nhóm hiđroxit, OH	0,97
O – H	Axit fomic HCOOH	0,96
C – C	Kim cương	1,54
C – C	Etan C_2H_6	1,54
C – C	Rượu etylic, C_2H_5OH	1,55
C – H	Metan CH_4	1,05
C – H	Etan, C_2H_6	1,095
C – H	Etilen, C_2H_4	1,087

Độ dài liên kết giữa hai nguyên tử giảm xuống khi độ bội của liên kết tăng lên, nghĩa là độ dài liên kết tỉ lệ nghịch với năng lượng liên kết.

Ví dụ : Độ dài liên kết C–C trong $H_3C–CH_3$ là 1,54, trong $H_2C = CH_2$ là 1,34 và trong $HC \equiv CH$ là 1,2 Å.

Trên thực tế, dựa vào sự giảm độ dài của liên kết người ta đánh giá được độ bội của liên kết đó. Ví dụ như khi xét phân tử BF_3, người ta nhận thấy độ dài của liên kết B–F trong phân tử xác định được là 1,29 Å trong khi đó trong ion BF_4^- là 1,42 Å. Trong ion BF_4^-, bốn obitan nguyên tử hóa trị của B đã được dùng để tạo liên kết với bốn nguyên tử F. Như vậy nguyên tử B đã được bão hòa về mặt hóa trị. Do đó độ dài 1,42 Å là của liên kết đơn B–F. Sự rút ngắn độ dài liên kết trong BF_3 còn 1,29 Å tất nhiên do sự xuất hiện một phần liên kết π giữa B và F ngoài liên kết σ. Thật vậy trong phân tử BF_3ngoài ba liên kết σ còn có một liên kết π không định chỗ nữa. Công thức cấu tạo của phân tử BF_3 là :



Tóm lại độ dài liên kết và năng lượng liên kết là hai tính chất đặc trưng của liên kết. Chúng biến đổi ngược chiều nhau : liên kết càng bền, năng lượng càng lớn và độ dài càng bé. Chú ý rằng năng lượng của liên kết hóa học dao động trong khoảng từ 100 đến 1000 *kJ/mol* và độ dài của liên kết không vượt quá 3 Å.

Bán kính cộng hóa trị và bán kính ion

Do bản chất sóng của electron, một nguyên tử không thể có một ranh giới hoàn toàn rõ rệt. Bởi vậy không thể tách riêng ra từng nguyên tử để đo kích thước tuyệt đối của nó. Nhưng kích thước của nguyên tử lại là đặc trưng quan trọng nhất, có ảnh hưởng đến tính chất hóa học của nó. Trên thực tế kích thước của một nguyên tử phụ thuộc vào

nhiều yếu tố như kiểu liên kết hóa học, độ bội của liên kết, số oxi hóa của nguyên tử và kiểu kiến trúc tinh thể. Bởi vậy kích thước của nguyên tử được xác định gắn liền với một kiểu liên kết hóa học nhất định và người ta thường xác định *bán kính cộng hóa trị*, *bán kính ion*... Tuy nhiên những đại lượng này chỉ phản ảnh kích thước tương đối của nguyên tử và ion chứ không phải là kích thước của obitan nào cả.

Chúng ta xét trước hết bán kính cộng hóa trị của nguyên tử . *Bán kính cộng hóa trị* của nguyên tử được lấy bằng một nửa độ dài của liên kết cộng hóa trị đơn tạo nên giữa hai nguyên tử như nhau.

Ví dụ : bán kính cộng hóa trị của nguyên tử F là 0,71 Å, nghiã là bằng một nửa độ dài liên kết của phân tử F_2 (là 1,42 Å).

Bán kính cộng hóa trị của nguyên tử C được lấy bằng nửa độ dài của liên kết C–C trong kim cương hoặc trong nhiều hợp chất hữu cơ là 1,54 : 2 = 0,77 Å

Đối với liên kết cộng hóa trị đơn tạo nên giữa hai nguyên tử khác nhau, độ dài liên kết bằng tổng bán kính cộng hóa trị của hai nguyên tử đó. Do vậy biết bán kính cộng hóa trị của nguyên tử này ta có thể tính bán kính cộng hóa trị của nguyên tử khác.

Ví dụ : Biết độ dài liên kết C – N trong phân tử $H_3C - NH_2$ là 1,54 Å và bán kính cộng hóa trị của C ta tính được bán kính cộng hóa trị của N là 1,47 - 0,77 = 0,70 Å.

Trong trường hợp liên kết cộng hóa trị tạo nên bởi hai nguyên tử có độ điện âm khác nhau nhiều, quy tắc cộng tính không áp dụng được nên cần phải dùng công thức của Sômâycơ và Stivenxơn (V.Schomaker và D.Stevenson) :

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09\,(\chi_A - \chi_B)$$

trong đó r_{AB} là độ dài của liên kết A–B, r_A và r_B là bán kính cộng hóa trị của nguyên tử A và nguyên tử B, χ_A và χ_B là độ điện âm của nguyên tố A và nguyên tố B.

Trong tinh thể kim loại, liên kết giữa các nguyên tử không phải là liên kết cộng hóa trị nhưng bán kính của nguyên tử kim loại cũng được xác định bằng một nửa khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử ở trong tinh thể kim loại. Vì vậy, bán kính đó được gọi là *bán kính cộng hóa trị kim loại* hay thường gọi là *bán kính kim loại*. Dưới đây là bán kính cộng hóa trị của một số nguyên tố (bảng 14).

Bảng 14

Bán kính cộng hóa trị của một số nguyên tố (Å)

Nguyên tử	Bán kính	Nguyên tử	Bán kính	Nguyên tử	Bán kính	Nguyên tử	Bán kính
H	0,37	C	0,77	Na	1,86	P	1,70
He	0,91	N	0,70	Mg	1,60	S	1,04
Li	1,52	O	0,66	Al	1,43	Cl	0,99
Be	1,13	F	0,64	Si	1,17	Ar	1,91
B	0,88	Ne	1,60				

Để xác định *bán kính ion*, người ta coi khoảng cách giữa hai hạt nhân của cation và anion ở trong tinh thể bằng tổng các bán kính của cation và anion. Khoảng cách đó có thể đo được bằng thực nghiệm nhưng khó khăn ở đây là xác định phần nào của khoảng cách đó thuộc về cation và phần nào thuộc về anion. Khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai ion ở cạnh nhau trong tinh thể phụ thuộc vào sự phân bố của electron và điện tích ở các ion, kiểu kiến trúc của tinh thể và tỉ số bán kính giữa cation và anion.

Đối với những cặp ion, trong đó cation và anion có số electron giống nhau như NaF, KCl, RbCl, những yếu tố ảnh hưởng đến kích thước của ion được coi là như nhau. Paolinh giả thiết rằng bán kính của ion tỉ lệ nghịch với điện tích hiệu dụng của hạt nhân tác dụng lên lớp electron ngoài cùng :

$$r_{ion} = \frac{C_n}{Z - S}.$$

C_n là hằng số chỉ phụ thuộc vào số lượng tử chính n của lớp electron ngoài cùng, Z là điện tích hạt nhân và S là hằng số chắn.

Từ đó rút ra tỉ số bán kính của ion :

$$\frac{r_c}{r_a} = \frac{Z_a - S}{Z_c - S}$$

Biết tỉ số bán kính của ion và khoảng cách giữa hạt nhân của ion, dễ dàng tính được bán kính của mỗi ion.

Ví dụ : Trong tinh thể muối natri florua, khoảng cách Na – F đo được là 2,31 Å. Hằng số chắn S trong ion Na^+ và ion F^- tính được là 4,15. Tỉ số bán kính của ion Na^+ và ion F^- là :

$$\frac{r_{Na^+}}{r_{F^-}} = \frac{9 - 4,15}{11 - 4,15} = 0,71$$

Vậy bán kính của ion Na^+ là :

$$r_{Na^+} = \frac{2,31 - 0,71}{1 + 0,71} = 0,96 \text{ Å}$$

và bán kính của ion F^- là :

$$r_{F^-} = 2,31 - 0,96 = 1,35 \text{ Å}$$

Khi biết những hằng số C_n tìm được đối với các halogenua kim loại kiềm, người ta có thể tính bán kính của những ion có cấu hình electron của nguyên tử khí hiếm.

Phương pháp trên đây cùng với một số cải tiến đã được Paolinh sử dụng để xác định bán kính của các ion. Trước đó (năm 1926) Gônsmit (Goldsmidt) đã dùng một số phương pháp có tính chất kinh nghiệm hơn để xác định bán kính của ion. Nói chung các kết quả thu được của hai phương pháp không sai khác nhau nhiều. Dưới đây là bán kính của các ion có cấu hình electron của nguyên tử khí hiếm (bảng 15).

Bảng 15

Bán kính của ion có cấu hình electron của khí hiếm (Å)

	H^- 1,54	Li^+ 0,60	Be^{2+} 0,31	B^{3+} 0,20	C^{4+} 0,15			
O^{2-} 1,40	F^- 1,36	Na^+ 0,95	Mg^{2+} 0,65	Al^{3+} 0,50	Si^{4+} 0,41	P^{5+} 0,34	S^{6+} 0,29	Cl^{7+} 0,26
S^{2-} 1,84	Cl^- 1,81	K^+ 1,33	Ca^{2+} 0,99	Sc^{3+} 0,81	Ti^{4+} 0,68	V^{5+} 0,59	Cr^{6+} 0,52	Mn^{7+} 0,46
Se^{2-} 1,98	Br^- 1,95	Rb^+ 1,48	Sr^{2+} 1,13	Y^{3+} 0,93	Zr^{4+} 0,80	Nb^{5+} 0,70	Mo^{6+} 0,62	Fe^{7+} 0,57
Te^{2-} 2,21	I^- 2,16	Cs^+ 1,69	Ba^{2+} 1,35	La^{3+} 1,15	Hf^{4+} 0,79	Ta^{5+} 0,71	W^{6+} 0,65	Re^{7+} 0,50

Nguyên tử trung hòa mất electron biến thành cation nên cation luôn luôn có bán kính bé hơn nguyên tử . Nguyên tử thu electron biến thành anion nên anion luôn luôn có bán kính lớn hơn nguyên tử.

Ví dụ : $r_{Na^+} = 0,95$, $r_{Na} = 1,86$ Å

$r_{O^{2-}} = 1,40$, $r_O = 0,66$ Å

Điều này dễ hiểu nếu ta chú ý đến số electron chịu tác dụng của điện tích hạt nhân. Ở cation, điện tích hạt nhân tác dụng với một số electron ít hơn so với nguyên tử nên hút electron gần tới nó, còn ở anion điện tích hạt nhân tác dụng với một số electron nhiều hơn so với nguyên tử nên hút electron yếu hơn và electron có điều kiện ở xa hạt nhân hơn. Cũng vì lí do đó, nguyên tử càng mất nhiều electron, bán kính của ion càng bé.

Ví dụ :

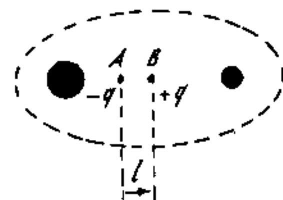
$r_{Mn} = 1,29$, $r_{Mn^{2+}} = 0,80$, $r_{Mn^{3+}} = 0,66$, $r_{Mn^{4+}} = 0,54$ và $r_{Mn^{7+}} = 0,46$ Å

Mô men lưỡng cực của phân tử

Phân tử cũng trung hòa điện như nguyên tử nhưng khác nguyên tử một điểm cơ bản sau đây. Trong nguyên tử, các electron bao quanh hạt nhân được phân bố hoàn toàn đối xứng khắp mọi phía nên tâm phân bố của các electron trùng với tâm của hạt nhân. Còn trong phân tử, tâm phân bố điện tích các electron và tâm phân bố điện tích các hạt nhân có thể trùng nhau hoặc không trùng nhau. Trường hợp thứ nhất xảy ra trong các phân tử không cực như H_2, O_2, F_2... Trường hợp thứ hai xảy ra trong những phân tử như HF, HCl, HBr... làm cho những phân tử đó có cực. Nguyên nhân gây nên sự *cực hóa* những phân tử này, như đã biết, là sự thiên lệch của cặp electron liên kết về phía nguyên tử có độ điện âm lớn hơn ; trong trường hợp này là các halogen. Bởi vậy

phần phân tử về phía halogen có dư điện tích âm và phần kia có dư điện tích dương, nghĩa là hai đầu của phân tử tích điện bằng nhau nhưng ngược dấu nhau. Phân tử có cực đó được gọi là *lưỡng cực điện* và khoảng cách l giữa tâm của điện tích dương và tâm của điện tích âm gọi là *độ dài lưỡng cực*.

Để đo cực tính của lưỡng cực, người ta dùng đại lượng *momen lưỡng cực μ* bằng tích giá trị tuyệt đối của điện tích q của mỗi tâm điện tích và khoảng cách l giữa hai tâm đó (Hình 37) :



Hình 37-Lưỡng cực điện
● *là hạt nhân nguyên tử*

$$\mu = (qe)l$$

Điện tích q được tính bằng đơn vị điện tích e, $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ *đơn vị tĩnh điện* và l được tính bằng Å (1 Å = 10^{-8}*cm*) nên μ có thứ nguyên là 10^{-18} *đơn vị tĩnh điện × cm*. Đơn vị đo này gọi là *Đơbai* (lấy tên nhà vật lí kiêm hóa học người Hàlan là P. Debye, 1884 - 1966, giải thưởng Nobel năm 1936) và kí hiệu là *D*.

Momen lưỡng cực của phân tử các chất được xác định bằng thực nghiệm. Momen lưỡng cực của các phân tử cộng hóa trị nằm trong khoảng 0 – 4*D* và của các phân tử ion nằm trong khoảng 4 – 11*D*. Dưới đây là momen lưỡng cực của một số phân tử có cực (bảng 16).

Bảng 16

Momen lưỡng cực của một số phân tử (bằng *D*)

Phân tử	μ	Phân tử	μ	Phân tử	μ	Phân tử	μ
HF	1,91	KF	7,3	NO	0,16	NO_2	0,29
HCl	1,07	KCl	8,0	CO	0,11	SO_2	1,59
HBr	0,79	KBr	9,2	H_2O	1,84	NH_3	1,48
HI	0,38	KI	9,2	H_2S	1,02	PH_3	0,58

Đối với phân tử hai nguyên tử cũng như từng liên kết trong phân tử nhiều nguyên tử, một cách gần đúng người ta coi như toàn bộ điện tích âm -q gây nên bởi sự phân bố không đồng đều của electron, tập trung vào một hạt nhân nguyên tử và toàn bộ điện tích dương +q tập trung vào hạt nhân nguyên tử khác và như vậy độ dài của liên kết được coi là độ dài lưỡng cực. Biết momen lưỡng cực và độ dài liên kết ta có thể tính q theo biểu thức :

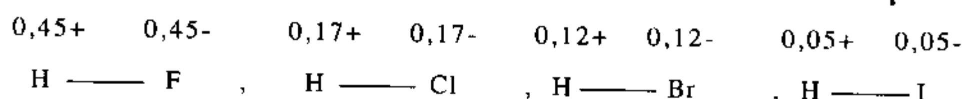
$$q = \frac{\mu}{4{,}8 . l}$$

trong đó μ là momen lưỡng cực được tính bằng *D*, l là độ dài liên kết tính bằng Å và q là giá trị tuyệt đối của điện tích (tính bằng e) ở nguyên tử.

Ví dụ. Điện tích (tính bằng e) ở các nguyên tử trong phân tử hiđro halogenua là:

Phân tử...	HF	HCl	HBr	HI
Mômen lưỡng cực, *D*...	1,91	1,07	0,79	0,38
Độ dài liên kết, Å...	0,92	1,27	1,41	1,61
Điện tích ở nguyên tử, *e*...	0,45	0,17	0,12	0,05

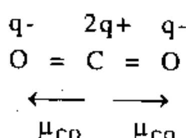
Nếu những phân tử hiđro halogenua là hoàn toàn ion thì điện tích q ở mỗi nguyên tử sẽ bằng 1*e*. Vậy điện tích tính được trên đây cho thấy phân tử hiđro halogenua là cộng hóa trị có một phần ion. Phần ion đó là 45% ở HF, 17% ở HCl, 12% ở HBr và 5% ở HI. Công thức của những phân tử lưỡng cực đó có thể được viết như sau :



Vì momen lưỡng cực là một đại lượng vectơ, nghĩa là có phương, nên trong công thức phân tử của lưỡng cực người ta có thể ghi thêm mũi tên chỉ chiều của vectơ từ cực dương đến cực âm. Ví dụ như $\overrightarrow{H-X}$ (ở đây X = F, Cl, Br, I).

Đối với phân tử nhiều nguyên tử, momen lưỡng cực là tổng vectơ những momen lưỡng cực của các liên kết và của cặp electron tự do trong phân tử.

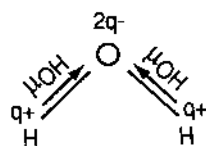
Ví dụ. Trong phân tử CO_2 có cấu tạo đường thẳng :



các liên kết C – O có cực tính mạnh (μ = 2,7 *D*) nhưng vì phân tử có cấu tạo đối xứng nên momen lưỡng cực của chúng bù trừ nhau, tổng momen lưỡng cực của phân tử bằng số không và phân tử không có cực.

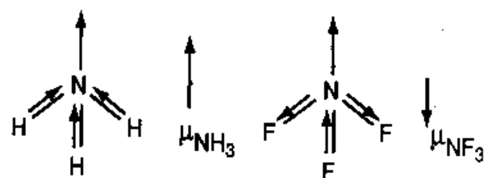
Tương tự như vậy, những phân tử đối xứng khác như CS_2, $HgCl_2$, CH_4, SiF_6 đều là phân tử không có cực. Ngược lại, trong phân tử có cấu tạo không đối xứng như H_2O, SO_2, NO_2, những vectơ momen lưỡng cực của liên kết không bù trừ nhau nên phân tử có cực.

Ví dụ. Trong phân tử H_2O có cấu tạo đường gãy :
Các liên kết O – H đều có cực (μ = 1,58*D*) nhưng làm với nhau một góc 150° nên momen lưỡng cực của phân tử tính được là 1,84*D*.



Những phân tử NH_3 và NF_3 đều có cấu tạo hình chóp với đáy là tam giác đều và momen lưỡng cực của những liên kết N–H

và N – F gần bằng nhau nhưng momen lưỡng cực của NH_3 là 1,48D và của NF_3 là 0,2D. Nguyên nhân của sự chênh lệch lớn về momen lưỡng cực ở đây là sự khác nhau về chiều của các momen của liên kết $\overleftarrow{N-H}$ và liên kết $\overleftrightarrow{N-F}$ đối với momen của cặp electron tự do ở nguyên tử N. Trong phân tử NH_3, momen của cặp electron tự do cùng chiều với tổng momen của các liên kết N–H, còn trong phân tử NF_3, ngược chiều với tổng momen của các liên kết N – F.



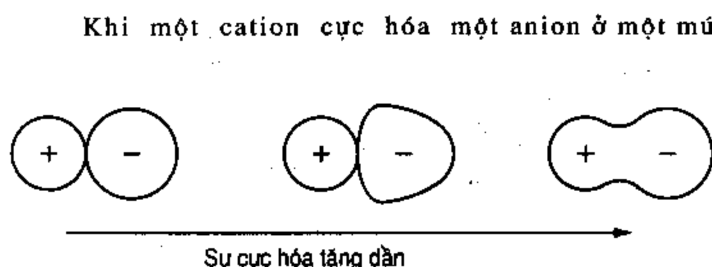
Sự cực hóa ion

Qua tính toán mức độ ion của liên kết từ momen lưỡng cực của phân tử hai nguyên tử , chúng ta nhận thấy rằng ngay trong những hợp chất ion điển hình như halogenua kim loại kiềm, liên kết cũng không phải là ion 100%, nghĩa là trong phân tử không có sự chuyển hoàn toàn electron từ nguyên tử này sang nguyên tử khác. Ví dụ như trong NaCl, liên kết giữa Na^+ và Cl^- cũng chỉ đến 94% ion. Sự phân chia không hoàn toàn các điện tích trong hợp chất ion được giải thích là giữa cation và anion, ngoài tương tác tĩnh điện tạo thành liên kết, còn có thêm một tương tác nữa là *sự cực hóa lẫn nhau*. Nguyên nhân của sự cực hóa ion là mỗi một ion là nguồn điện trường làm biến dạng vỏ electron đối với hạt nhân của ion kia. Sự cực hóa giữa các ion bao gồm khả năng của một ion này cực hóa ion khác và khả năng của ion đó bị ion khác cực hóa.

Khả năng bị cực hóa ở một ion phụ thuộc vào cấu hình electron, điện tích và kích thước của nó. Trong những ion có cùng điện tích và có kích thước gần bằng nhau, bị cực hóa kém nhất là ion có cấu hình electron của khí hiếm ; mạnh nhất là ion có các obitan d đã xếp đủ electron và trung gian là ion có obitan d chưa xếp đủ electron. Cấu hình electron bền của khí hiếm ở đây được giải thích là có ít electron hơn các cấu hình khác. Trong các nguyên tố thuộc một phân nhóm của bảng tuần hoàn (có cùng cấu hình electron và cùng điện tích). Khả năng bị cực hóa tăng lên theo kích thước của ion. Khi kích thước ion tăng lên, lớp electron bên ngoài càng cách xa hạt nhân, số lớp electron bên trong tăng lên càng làm tăng tác dụng chắn của chúng đối với lớp electron bên ngoài. Đối với một nguyên tố, ion có điện tích càng lớn sẽ bị cực hóa càng yếu vì sự tăng điện tích làm giảm kích thước của ion và làm tăng lực hút giữa hạt nhân và electron. Trong dãy ion có cùng số electron và có cấu hình electron của khí hiếm, chẳng hạn như dãy Al^{3+} – Mg^{2+} – Na^+ – Ne – F^- – O^{2-} , khả năng bị cực hóa tăng lên theo chiều giảm điện tích dương. Vì những lí do trên đây nên anion bị cực hóa mạnh hơn cation.

Khả năng cực hóa của một ion cũng phụ thuộc vào cấu hình electron, điện tích và kích thước của nó. Ion với cấu hình electron càng bền, điện tích càng lớn và kích thước càng bé có khả năng cực hóa càng mạnh. Anion thường có kích thước lớn, điện tích bé nên có khả năng cực hóa kém hơn cation. Trên thực tế người ta thường bỏ qua tác dụng cực hóa của anion đối với cation và chỉ chú ý đến tác dụng cực hóa của cation đối với anion.

Khi một cation cực hóa một anion ở một mức độ rõ rệt (Hình 38) vỏ electron của anion bị biến dạng, một phần điện tích electron được chuyển ngược lại từ anion đến cation và liên kết trở nên có một phần cộng hóa trị, do đó những đặc tính của liên kết như độ dài, năng lượng và momen lưỡng cực cũng biến đổi.



Hình 38 - Sự cực hóa anion bởi cation

Bởi vậy sự cực hóa ion có ảnh hưởng nhiều đến tính chất của chất.

Sự cực hóa làm tăng mức độ cộng hóa trị của liên kết nên có ảnh hưởng đến sự phân li của muối trong dung dịch nước. Ví dụ như $BaCl_2$ là chất điện li mạnh trong nước trong khi $HgCl_2$ hầu như không phân li. Nguyên nhân là ion Hg^{2+} cực hóa anion Cl^- mạnh hơn ion Ba^{2+}.

Sự cực hóa ion cho phép giải thích *màu sắc* của các chất vô cơ. Một chất được gọi là có màu có nghĩa là nó hấp thụ chọn lọc một số tia nào đó của ánh sáng trông thấy làm cho ánh sáng phản xạ và tán xạ bởi chất có thành phần quang phổ khác. Bước sóng của ánh sáng trông thấy nằm trong khoảng 4000 đến 7800 Å và năng lượng của các lượng tử ánh sáng đó không lớn. Sự hấp thụ ánh sáng trông thấy có nghĩa là trong phân tử của chất, các mức năng lượng của electron sắp xếp gần nhau. Nếu năng lượng của mức này khác nhiều với năng lượng của mức kia, nghĩa là ΔE lớn hơn lượng tử $h\nu$ của ánh sáng, chất sẽ không hấp thụ những lượng tử đó. Hiđro, oxi, nitơ và khí hiếm đều không có màu vì những lượng tử của ánh sáng trông thấy không thể kích động được electron và chuyển chúng sang những mức cao hơn. Phân tử của hiđro, oxi... hấp thụ những lượng tử ứng với những sóng ngắn (tần số cao), nếu mắt ta tiếp nhận được sóng ngắn thì ta sẽ thấy chúng có màu. Những mức năng lượng trong những phân tử nhiều electron (như I_2 chẳng hạn) được xếp sát nhau hơn nên trong ánh sáng trông thấy, những phân tử đó có màu.

Màu của phân tử gồm vài nguyên tử phụ thuộc vào nhiều yếu tố, đặc biệt quan trọng là tác dụng cực hóa.

Muối CuF_2 không có màu nhưng khi thay F bằng halogen khác thì màu tăng lên từ màu hung ($CuCl_2$) đến nâu thẫm (CuI_2) theo chiều tăng của khả năng bị biến dạng của anion.

Những anion CrO_4^{2-} (cromat), $Cr_2O_7^{2-}$ (đicromat), MnO_4^{2-} (manganat) và MnO_4^- (pemanganat) đều có màu đậm là kết quả của tác dụng cực hóa mạnh ion O^{2-} bởi những ion kim loại có điện tích lớn.

Những muối Na_2CrO_4 và K_2CrO_4 có màu vàng, còn Ag_2CrO_4 có màu đỏ nâu. Điều đó cho thấy ion Ag^+ với vỏ 18 electron có tác dụng cực hóa anion CrO_4^{2-} mạnh hơn các ion Na^+ và K^+ với vỏ 8 electron.

Oxit của kim loại thường có màu đậm hơn hiđroxit của kim loại đó. Ví dụ như FeO có màu đen trong khi $Fe(OH)_2$ không có màu (màu trắng), CuO màu đen trong khi $Cu(OH)_2$, màu lam nhạt. Điều này được giải thích là khả năng bị biến dạng của OH^- kém hơn của O^{2-}. Tương tự như vậy, nhiều sunfua kim loại có màu đậm vì ion S^{2-} dễ bị biến dạng.

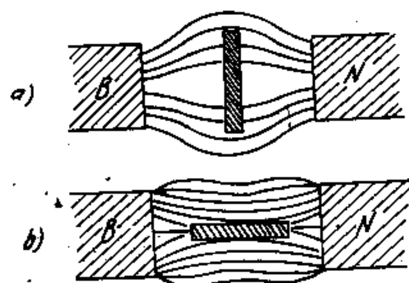
Tác dụng cực hóa đặc biệt lớn của ion H^+ giải thích tại sao một số oxiaxit kém bền hơn và có khả năng oxi hóa cao hơn so với muối của chúng. Ion H^+ với kích thước rất bé và không có electron, không bị anion đẩy nên có thể chui vào vỏ electron của ion O^{2-} trong anion axit làm cho ion O^{2-} biến dạng kém hơn và do đó làm giảm độ bền của anion. Khi có hai ion H^+ chui vào vỏ electron của ion O^{2-} thì phân tử H_2O có thể tách ra. Vì vậy những oxiaxit với nguyên tử trung tâm có ba bốn điện tích dương (N^{3+}, C^{4+}, S^{4+}) như H_2CO_3, H_2SO_3, HNO_2 đều không tồn tại ở dạng tự do trong khi những oxiaxit như H_2SO_4, HNO_3 với nguyên tử trung tâm có điện tích dương lớn (S^{6+}, N^{5+}) thì khá bền. Sự làm giảm độ bền của anion axit bởi ion H^+ đưa đến sự tăng khả năng oxi hóa của axit cao hơn muối.

Momen từ

Dựa vào việc chất chịu tác dụng như thế nào của từ trường, người ta phân chia các chất làm ba loại : chất nghịch từ, chất thuận từ và chất sắt từ.

Chất nghịch từ cản đường sức của từ trường mạnh hơn so với chân không nên bị từ trường đẩy. Ngược lại, *chất thuận từ* để cho đường sức đi qua nó dễ dàng hơn so với chân không nên từ trường có xu hướng kéo dài nó ra. *Chất sắt từ* là chất thuận từ đặc biệt mạnh.

Khi đặt vào giữa hai cực của nam châm, chất nghịch từ nằm theo phương vuông gốc với đường sức (Hình 39a), chất thuận từ nằm dọc theo đường sức (Hình 39b), còn chất sắt từ bị nam châm hút hẳn về một cực.



Hình 39- Chất nghịch từ (a) và chất thuận từ (b) đối với từ trường

Sự khác nhau về từ tính của các chất là do sự khác nhau của từ trường ở bên trong chất. Như đã biết, electron trong nguyên tử cũng như bất kì điện tích nào khi chuyển động sẽ tạo nên từ trường. Bởi vậy một electron trong nguyên tử là một nam châm cơ bản. Nó có một *momen từ spin* tạo nên bởi sự quay quanh trục riêng của nó và một *momen từ obitan* tạo nên bởi chuyển động của electron chung quanh hạt nhân nguyên tử.

Đơn vị đo momen từ là *maneton Bo* kí hiệu là μ_B và bằng :

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$$

e và m là điện tích và khối lượng của electron h là hằng số Pơlăng, c là tốc độ ánh sáng.

Momen từ của nguyên tử, phân tử hay ion là tổng vectơ những momen từ spin và momen từ obitan của tất cả electron có trong đó.

Momen từ của những electron ghép đôi ở obitan nguyên tử hay obitan phân tử sẽ bù trừ nhau. Những nguyên tử, phân tử hay ion chỉ gồm những electron đã ghép đôi đó có momen từ bằng số không nên là chất nghịch từ. Những nguyên tử , phân tử hay ion, gồm một hay vài electron độc thân có momen từ vĩnh cửu nên là chất thuận từ. Trong trường hợp này nếu momen từ obitan của electron bằng số không hoặc không đáng kể, momen từ spin tổng hợp μ của nguyên tử, phân tử hay ion được xác định theo biểu thức:

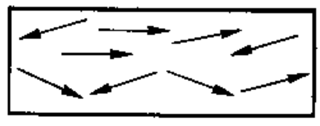
$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

n là số electron độc thân. Bởi vậy xác định momen từ là một phương pháp quan trọng để biết số electron độc thân có trong chất.

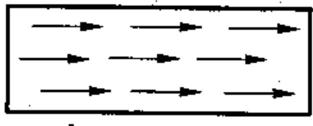
Những đơn chất khí như H_2, N_2, Cl_2 và khí hiếm, những đơn chất rắn như kim cương, lưu huỳnh và bitmut, những ion có cấu hình electron của khí hiếm, những hợp chất như CO_2, HCl và nhiều hợp chất hữu cơ là chất nghịch từ vì trong các chất đó, các electron đã được ghép đôi.

Những nguyên tử như H, Cl, N, những kim loại như kali, thiếc, nhôm..., nhiều kim loại chuyển tiếp, những phân tử như NO, NO_2, O_2 là những chất thuận từ vì chúng có electron độc thân.

Một vài kim loại như sắt, coban và niken, một số hợp kim và vài hợp chất có tính sắt từ. Đặc điểm của chất sắt từ là sau khi đã được đặt vào từ trường nếu cất từ trường đi, nó vẫn còn giữ được từ trường riêng của nó. Cần chú ý rằng, khác với tính thuận từ và tính nghịch từ, tính sắt từ là tính chất của mạng lưới tinh thể chứ không phải của nguyên tử hay phân tử . Trong đại đa số kim loại, chuyển động nhiệt của các hạt (ion hay nguyên tử) ở trong tinh thể có thể dễ dàng thắng sự định hướng của các momen từ electron do từ trường bên ngoài gây nên. Chất sắt từ có những miền mà momen từ của electron có cùng một hướng như nhau cho nên chuyển động nhiệt của các hạt không thể thắng được sự định hướng tập thể các momen từ electron do từ trường bên ngoài gây nên. Bởi vậy sau khi lấy ra khỏi từ trường bên ngoài, chất sắt từ trở thành nam châm. Sơ đồ dưới đây biểu diễn nguyên nhân của tính thuận từ và tính sắt từ :



chất thuận từ



chất sắt từ

CHƯƠNG IV

CẤU TẠO CHẤT

Lực giữa phân tử

Lí thuyết về liên kết ion và liên kết cộng hóa trị giải thích được cấu tạo phân tử của nhiều chất ở thể rắn, lỏng và khí nhưng không giải thích được sự tồn tại của một số không ít các chất, ví dụ như các khí hiếm chẳng hạn. Nguyên tử khí hiếm có vỏ electron bền nên không thể tạo nên các kiểu liên kết hóa học đã xét trên đây. Nhưng ở nhiệt độ rất thấp, gần không độ tuyệt đối, khí hiếm có thể hóa lỏng và hóa rắn ; các quá trình này phát ra năng lượng. Vậy những lực nào đã hút các nguyên tử khí hiếm lại với nhau ? Tương tự như vậy, những lực nào đã hút những phân tử trung hòa như H_2, O_2, N_2, CH_4 lại với nhau làm cho chúng tồn tại ở các trạng thái lỏng và rắn ? Trong những phân tử đó, electron hóa trị đã được sử dụng hết để tạo thành liên kết nên nguyên tử không còn có khả năng tạo thêm liên kết nữa.

Những lực hút giữa các nguyên tử và phân tử trung hòa đó được gọi chung là *lực giữa phân tử* hay còn gọi là *lực Van de Van* để ghi nhớ nhà vật lí người Hà Lan là Van đe Van (Van der Waals, 1837 - 1923, giải thưởng Nobel về vật lí năm 1910), người đầu tiên phát hiện ra những lực đó.

Lực Van đe Van cũng có bản chất điện nhưng có một số đặc điểm khác với lực liên kết hóa học như thể hiện ở trên những khoảng cách tương đối lớn, không bão hòa và có năng lượng rất bé. Thật vậy năng lượng của tương tác giữa các phân tử bé hơn nhiều so với năng lượng của liên kết hóa học. Thực tế cho thấy rằng những chất mà tinh thể của chúng có kiến trúc ion, trong đó các ion liên kết với nhau bằng liên kết ion có nhiệt độ sôi cao. Còn những chất trong đó nguyên tử hay phân tử hút nhau bằng lực Van đe Van, là những chất ở trạng thái khí ở nhiệt độ thường và thường có nhiệt độ sôi rất thấp, ví dụ như khí hiếm chẳng hạn. Để so sánh lực Van đe Van với lực liên kết hóa học ta có thể lấy nhiệt thăng hoa của clo (~ 20 *kJ/mol*) và năng lượng của liên kết Cl–Cl (242 *kJ/mol*) trong phân tử Cl_2. Rõ ràng là lực hút giữa phân tử Cl_2 này với phân tử Cl_2 kia là bé hơn nhiều so với lực liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử Cl trong phân tử Cl_2.

Những nguyên nhân nào đã sinh ra lực Van đe Van ?

Tương tác định hướng. Năm 1912 Kizôm (V.Keesom) cho rằng nguyên nhân gây ra lực Van đe Van là momen lưỡng cực vĩnh cửu của các phân tử. Khi những phân tử có cực đến gần nhau, vì tương tác tĩnh điện giữa các lưỡng cực những phân tử đó xoay

hướng để những đầu khác dấu của các lưỡng cực sẽ ở gần nhau và dẫn tới *lực hút* giữa các lưỡng cực đó. Tương tác đó gọi là *tương tác định hướng*. Tương tác này càng lớn khi momen lưỡng cực của phân tử càng lớn. Ví dụ như tương tác định hướng trong trường hợp H_2O và HCl lớn hơn so với trường hợp CO vì rằng momen lưỡng cực của H_2O và của HCl rất lớn hơn của CO. Năng lượng của tương tác định hướng được tính theo hệ thức :

$$U_{đ.h} = -\frac{2\mu^4}{3r^6kT}$$

trong đó μ là momen lưỡng cực của phân tử, r là khoảng cách từ tâm của lưỡng cực này đến tâm của lưỡng cực khác, k là hằng số, T là nhiệt độ tuyệt đối. Năng lượng của tương tác định hướng tỉ lệ nghịch với nhiệt độ tuyệt đối vì chuyển động nhiệt của phân tử cản trở sự định hướng của lưỡng cực.

Tương tác cảm ứng. Nguyên nhân thứ hai gây ra lực Van de Van là tương tác phụ giữa lưỡng cực vĩnh cửu và lưỡng cực cảm ứng. Lưỡng cực cảm ứng sinh ra khi phân tử có cực cực hóa những phân tử ở chung quanh nó. Tương tác hút phụ này gọi là *tương tác cảm ứng*. Năm 1920 Đơbai đưa ra hệ thức tính năng lượng của tương tác cảm ứng :

$$U_{c.u} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

trong đó α là độ bị cực hóa của phân tử.

Tương tác khuếch tán. Tuy nhiên cả hai loại tương tác trên đây đều không giải thích được sự tồn tại các trạng thái rắn và lỏng của những chất như khí hiếm, hiđro, oxi, nitơ. Bởi vậy cần đưa thêm một loại tương tác thứ ba nữa gọi là tương tác *khuếch tán*. Loại tương tác này có tên gọi như vậy là vì được phát hiện khi nghiên cứu sự khuếch tán của ánh sáng.

Năm 1930 Lônđôn đã giải thích tương tác khuếch tán như sau. Theo những quan điểm hiện đại về cấu tạo nguyên tử và cấu tạo phân tử, mọi hạt đều có năng lượng ở không độ tuyệt đối, nghĩa là một năng lượng nào đó vẫn tồn tại ở ngay nhiệt độ thấp nhất có thể có được. Chính năng lượng đó đảm bảo cho electron luôn luôn chuyển động quanh hạt nhân. Bởi vậy không phải trong bất kì lúc nào, tâm điện tích dương luôn luôn trùng với tâm điện tích âm và do đó lưỡng cực sinh ra nhất thời. Phương của lưỡng cực đó thay đổi nhanh chóng tùy theo chuyển động của electron và với một số lớn nguyên tử ở trong mẫu chất thì không có sự phân chia điện tích trội theo phương nào cả, nghĩa là tổng các momen lưỡng cực bằng số không. Nhưng điện trường của lưỡng cực nhất thời của nguyên tử này có thể cảm ứng một lưỡng cực ở nguyên tử bên cạnh và những lưỡng cực này hút nhau. Năng lượng của tương tác khuếch tán được tính theo hệ thức do Lônđôn đưa ra :

$$U_{k.t} = -\frac{3h\nu_o\alpha^2}{4r^6}$$

trong đó $h\nu_o$ là năng lượng ở không độ tuyệt đối của nguyên tử hay phân tử .

Bằng cách như vậy tương tác khuếch tán sinh ra không những giữa các nguyên tử (trường hợp các khí hiếm) mà giữa các phân tử trung hòa (như H_2, O_2, N_2...) và các phân tử có cực nữa (như HCl, HBr, CO...)

Cả ba loại tương tác trên đây mô tả đầy đủ lực Van de Van. Năng lượng của các tương tác đó mang dấu âm vì chúng là tương tác hút. Gộp năng lượng của ba loại tương tác đó lại ta được năng lượng của tương tác hút giữa các phân tử (hay nguyên tử) :

$U_h = -\frac{n}{r^6}$, trong đó $n = \frac{2\mu^4}{3kT} + 2\,\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4}$

Như vậy lực hút tỉ lệ nghịch với lũy thừa sáu khoảng cách giữa phân tử và phân tử (hay nguyên tử). Phần đóng góp của mỗi loại tương tác vào lực Van de Van phụ thuộc vào cấu tạo của phân tử. Hai tính chất quan trọng nhất của phân tử là cực tính và độ bị cực hóa của phân tử. Đối với những phân tử có cực càng lớn, tương tác định hướng có vai trò càng lớn. Đối với những phân tử càng dễ bị cực hóa, tương tác khuếch tán có vai trò càng tăng lên. Tương tác cảm ứng phụ thuộc vào cả hai yếu tố đó nhưng chỉ có vai trò thứ yếu. Bảng 17 trình bày năng lượng của ba loại tương tác của lực Van de Van trong tinh thể một số chất.

Bảng 17

Năng lượng của các loại tương tác trong lực Van de Van

(kJ/mol)

Tinh thể chất	Momen lưỡng cực μ, *D*	Độ bị cực hóa α, 10^{-24} cm^3	Tương tác định hướng	Tương tác cảm ứng	Tương tác khuếch tán	Lực Van de Van
He	0	0,20	0	0	0,21	0,21
Ar	0	1,63	0	0	8,49	8,49
Xe	0	4,00	0	0	18,41	18,41
CO	0,12	1,99	0	0	8,74	8,74
HCl	1,07	2,63	3,31	1,00	16,82	21,13
HBr	0,79	3,58	1,09	0,71	28,45	30,25
HI	0,38	5,4	0,59	0,31	60,92	61,82
NH_3	1,48	2,21	13,31	1,55	14,73	29,59
H_2O	1,84	1,4	36,36	1,92	9,00	47,28

Qua bảng ta thấy, trừ phân tử có cực rất mạnh như H_2O, tương tác khuyếch tán có vai trò lớn trong tương tác hút giữa các phân tử. Bởi vậy lực Van de Van phụ thuộc mạnh vào độ bị phân cực α mà độ bị phân cực này tăng lên theo kích thước của phân tử (hay nguyên tử). Điều này cho phép giải thích sự tăng nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của đơn chất và hợp chất tương tự của các nguyên tố từ trên xuống dưới trong cùng một nhóm của bảng tuần hoàn.

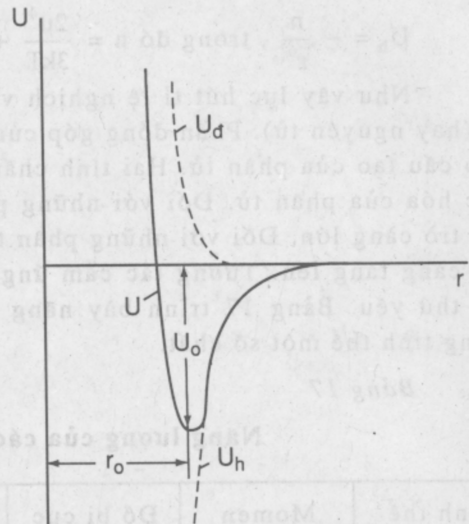
Ví dụ :

Khí hiếm....................	He	Ne	Ar	Xe	Rn
Nhiệt độ sôi, *°C*.........	– 268,9	– 246	– 105,9	– 109,1	– 62
Halogen......................	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	
Nhiệt độ sôi, *°C*.........	– 187,9	– 34,1	58,2	184,5	
Hidro halogenua..........		HCl	HBr	HI	
Nhiệt độ sôi, *°C*.........		– 84,9	– 66,7	– 35,8	

Khi các phân tử (nguyên tử) lại gần nhau đến một mức nào đó, vỏ electron của chúng che phủ nhau, lực đẩy giữa các phân tử xuất hiện. Năng lượng của tương tác đẩy đó có thể được biểu diễn theo phương trình tương tự như phương trình của tương tác hút :

$$U_d = \frac{m}{r^{12}}$$

ở đây m là hằng số đẩy. Qua phương trình này ta thấy lực đẩy xuất hiện khi khoảng cách giữa các phân tử là bé và lực đẩy càng lớn khi khoảng cách càng bé.



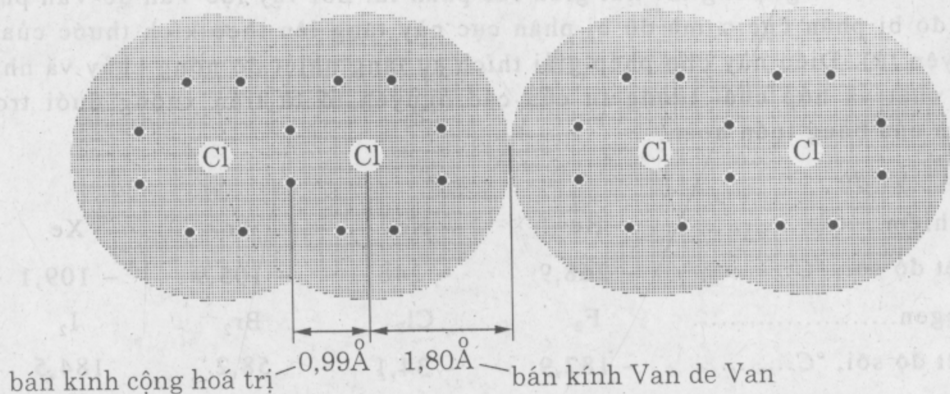
Hình 40- Đường cong thế năng của tương tác giữa các phân tử

Năng lượng toàn phần của tương tác giữa các phân tử là :

$$U = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}}$$

Đường biểu diễn của phương trình đó được trình bày trên hình 40. Cực tiểu trên đường cong ứng với năng lượng U_o của tương tác giữa phần tử tại khoảng cách cân bằng r_o giữa các phân tử.

Bán kính Van de Van. Người ta thường tính *bán kính Van de Van* của nguyên tử trong phân tử bằng một nửa khoảng cách giữa hai nguyên tử thuộc hai phân tử khác nhau ở trong tinh thể (Hình 41). Chẳng hạn, bán kính Van de Van của nguyên tử clo là 1,80 Å còn bán kính cộng hóa trị của clo là 0,99 Å. Lực Van de Van yếu hơn nhiều so với liên kết cộng hóa trị nên bán kính Van de Van của nguyên tử luôn luôn lớn hơn bán kính cộng hóa trị của nó. Dưới đây là bán kính Van de Van của những nguyên tố không kim loại (bảng 18).



Hình 41 - Bán kính Van de Van và bán kính cộng hóa trị của Cl

Bảng 18

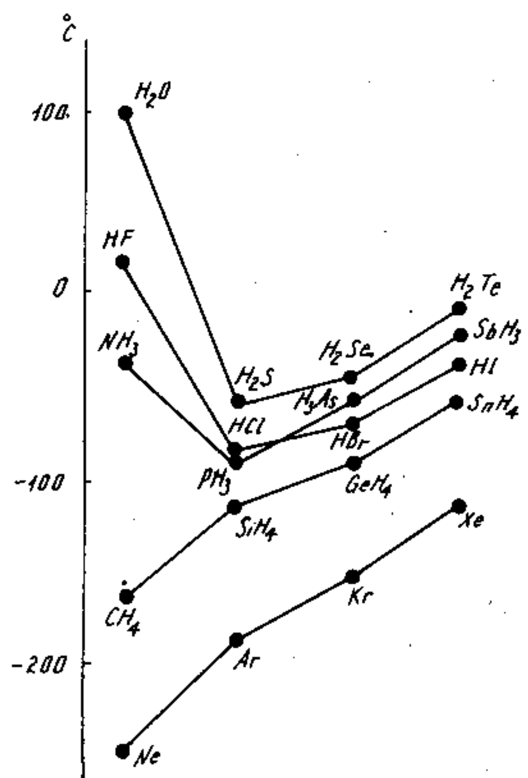
Bán kính Van de Van của nguyên tố không kim loại (Å)

H	1,1-1,3					He	1,22
N	1,5	O	1,40	F	1,35	Ne	1,50
P	1,9	S	1,85	Cl	1,80	Ar	1,91
As	2,0	Se	2,00	Br	1,95	Kr	2,01
Sb	2,2	Te	2,20	I	2,15	Xe	2,20

Bằng lực Van de Van người ta có thể giải thích không những sự tồn tại các trạng thái lỏng và rắn của các chất mà cả sự tồn tại của một số hợp chất hóa học, nhất là hợp chất của khí hiếm.

Liên kết hiđro

Lực Van de Van không thể giải thích được sự bất thường về một số tính chất như nhiệt độ sôi, nhiệt hóa hơi v.v... của những hợp chất HF, H_2O và NH_3. Hình 42 chỉ trình bày sự biến đổi nhiệt độ sôi của một số hiđrua và của khí hiếm.



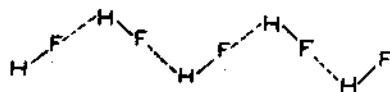
Hình 42-Nhiệt độ sôi của một số hiđrua và của khí hiếm

Sự tăng nhiệt độ sôi của dãy hiđrua EH_4 (E là nguyên tố) và của khí hiếm được giải thích bằng sự tăng lực Van de Van theo khối lượng phân tử của hiđrua và khối lượng nguyên tử của khí hiếm.

Nhưng trong các dãy hiđrua EH, EH_2 và EH_3, tại sao các hợp chất HF, H_2O và NH_3 lại có nhiệt độ sôi quá cao hơn so với các hợp chất tương tự ở trong cùng dãy?

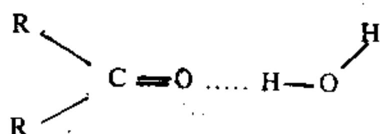
Điều này được giải thích không phải bằng lực Van de Van mà bằng *hiện tượng trùng hợp phân tử*. Ở các trạng thái rắn và lỏng và có khi cả ở trạng thái khí (trường hợp HF) những phân tử của các hợp chất trên đây không tồn tại riêng từng phân tử một mà kết hợp với nhau tạo thành những phân tử lớn hơn như là $(HF)_n$, $(H_2O)_n$ và $(NH_3)_n$; n có giá trị khác nhau đối với các chất đó và giảm dần khi nhiệt độ tăng. Trong những phân tử trùng hợp đó, những phân tử đơn liên kết với nhau qua nguyên tử hiđro nên kiểu liên kết này gọi là *liên kết hiđro*. Liên kết hiđro được kí hiệu bằng vạch chấm để phân biệt với vạch hóa trị bình thường.

Ví dụ : Công thức cấu tạo của phân tử $(HF)_n$ được biểu diễn như sau :

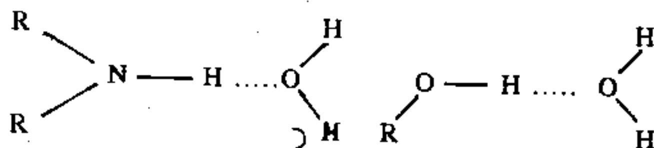


Trong mỗi chất, những phân tử trùng hợp $(HF)_n$, $(H_2O)_n$ $(NH_3)_n$ liên kết với nhau bằng lực Van de Van. Khi làm bay hơi HF lỏng, nước hay NH_3 lỏng, ngoài năng lượng cần thiết cung cấp cho chất để thắng lực Van de Van còn cần cấp thêm một năng lượng nữa để làm đứt liên kết hiđro trong từng phân tử trùng hợp. Bởi vậy để những chất đó chuyển từ lỏng sang hơi, cần có những điều kiện cao hơn so với những hợp chất cùng dãy mà trong đó không có hiện tượng trùng hợp phân tử, nghĩa là có nhiệt độ sôi cũng như nhiệt hóa hơi cao hơn. Sự bất thường về nhiệt độ nóng chảy cũng có cùng nguyên nhân như vậy.

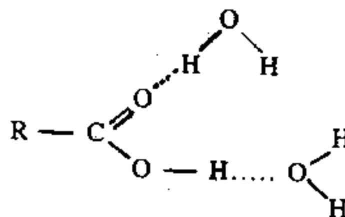
Ngoài khả năng trùng hợp lại thành $(H_2O)_n$ nhờ liên kết hiđro, phân tử nước còn có thể kết hợp với phân tử chất tan cũng nhờ liên kết hiđro nên nước có khả năng hòa tan tốt một số chất. Sự kết hợp đó của phân tử H_2O có thể qua nguyên tử H khi hòa tan những hợp chất hữu cơ có nhóm cacbonyl (C = O) :



hoặc qua nguyên tử O khi hòa tan những hợp chất amin hay rượu :



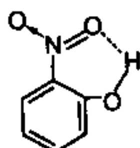
Khi hòa tan những axit hữu cơ, nước kết hợp với phân tử axit theo cả hai cách :



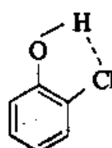
Liên kết hiđro gây nên bởi sự chuyển dịch electron từ H về nguyên tố có độ điện âm lớn làm cho H gần như trở thành proton H^+, một hạt nhân trần trụi không có vỏ electron. Do đó liên kết hiđro chỉ có lực hút mà không có lực đẩy. Đó là điều kiện thuận lợi để cho nguyên tố âm điện của phân tử khác đi lại gần proton hơn. Điều này không thể xảy ra đối với các ion dương khác như Li^+, Na^+... liên kết hiđro sinh ra càng mạnh khi nguyên tố liên kết với nó có độ điện âm càng lớn. Bởi vậy liên kết hiđro chỉ đặc trưng cho hợp chất của F và O, một phần cho hợp chất của N và ít hơn nữa cho hợp chất của Cl.

Độ bền của liên kết hiđro là trung gian giữa lực Van de Van và liên kết hóa học. Năng lượng của liên kết hiđro là khá bé, vào khoảng 20 - 40 *kJ/mol* , nghĩa là bé gấp mười lần năng lượng của liên kết hóa học.

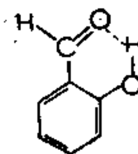
Trên đây chúng ta chỉ mới nói đến liên kết hiđro được tạo nên giữa các phân tử như nhau hoặc giữa phân tử H_2O với phân tử chất tan. Ngoài ra liên kết hiđro còn có thể được tạo nên ở trong nội bộ của một phân tử . Dạng *liên kết hiđro nội phân tử* này là tương đối phổ biến và cũng có ảnh hưởng đến tính chất vật lí và hóa học của chất. Dưới đây là một vài phân tử ví dụ :



o-nitrophenol



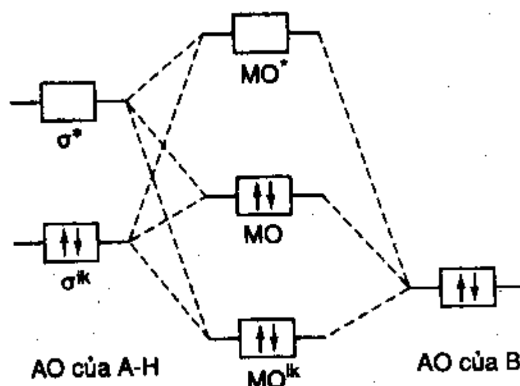
o-clophenol



Anđehit salixilic

Về bản chất của liên kết hiđro đã có nhiều giả thuyết đưa ra nhưng cho đến nay vấn đề vẫn chưa được giải quyết hoàn toàn dứt khoát. Có thể nói rằng trong liên kết hiđro có sự đóng góp của tương tác tĩnh điện giữa các lưỡng cực, sự cực hóa lẫn nhau và liên kết cho - nhận. Khó khăn của việc tính toán liên kết hiđro bằng cơ học lượng tử là ở chỗ sai số của phép tính lớn hơn nhiều so với năng lượng của liên kết hiđro.

Theo thuyết MO, liên kết hiđro tạo nên giữa hai nguyên tử A và B (liên kết A – H – B) được coi là một liên kết ba tâm (ba hạt nhân nguyên tử) tạo nên bằng sự tổ hợp của ba obitan phân tử và nguyên tử thành ba obitan phân tử : liên kết, không liên kết và phản liên kết. Hai cặp electron hóa trị được xếp vào obitan phân tử liên kết và obitan phân tử không liên kết. Để cho đơn giản, ở đây chỉ xét tương tác giữa A – H và B. Hình 43 trình bày giản đồ năng lượng của các obitan phân tử được tạo nên trong liên kết hiđro.



Hình 43-Liên kết hiđro theo thuyết MO

Các trạng thái tập hợp của chất

Tùy theo các điều kiện bên ngoài như nhiệt độ và áp suất, một chất có thể tồn tại ở các trạng thái khí, lỏng hoặc rắn. Những trạng thái tồn tại đó được gọi là *trạng thái tập hợp của chất*. Trong các đơn chất, ở điều kiện thường có hiđro, nitơ, oxi, flo và các khí hiếm tồn tại ở trạng thái khí, brom và thủy ngân ở trạng thái lỏng, còn các đơn chất khác ở trạng thái rắn.

Quá trình chuyển một chất từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng gọi là *sự nóng chảy*. Quá trình ngược lại gọi là *sự hóa rắn*. Quá trình chuyển một chất từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí gọi là *sự hóa hơi*. Trong trường hợp sự hóa hơi chỉ xảy ra ở trên bề mặt của chất lỏng, quá trình đó gọi là *sự bay hơi*. Quá trình chuyển từ trạng thái khí sang trạng thái lỏng gọi là *sự hóa lỏng*. Quá trình chuyển từ trạng thái rắn sang trạng

thái khí không qua trạng thái lỏng gọi là *sự thăng hoa*. Quá trình chuyển từ trạng thái khí sang các trạng thái rắn và lỏng được gọi chung là *sự ngưng tụ*.

Tất cả những quá trình trên đây đều kèm theo sự phát nhiệt hay thu nhiệt. Quá trình nóng chảy và quá trình bay hơi luôn luôn thu nhiệt nên trạng thái lỏng bền ở nhiệt độ cao hơn so với trạng thái rắn và trạng thái khí bền ở nhiệt độ cao hơn so với trạng thái lỏng.

Sự khác nhau về trạng thái của một chất là do sự khác nhau về khoảng cách giữa các hạt (ion, nguyên tử , phân tử) và lực tương tác giữa các hạt đó, do đó khác nhau về quan hệ giữa thế năng và động năng của hạt.

Chất khí

Trong chất khí, các phân tử (hay nguyên tử , trong trường hợp khí hiếm) ở cách xa nhau, khoảng cách đó vượt xa kích thước của phân tử. Những phân tử khí chỉ chiếm vào quãng một phần nghìn thể tích của khí ở áp suất thường. Ví dụ như 1*g* iot rắn có thể tích chừng 0,2 cm^3 trong khi 1*g* hơi iot ở áp suất 1*atm* và nhiệt độ *184°C* chiếm thể tích 148 cm^3, nghĩa là lớn gấp 700 lần. Vì ở cách xa nhau nên lực Van de Van giữa các phân tử rất yếu và các phân tử luôn luôn ở trạng thái chuyển động hỗn loạn. Bởi vậy chất khí có thể nén được và chiếm toàn bộ thể tích của bình đựng.

Vì luôn luôn chuyển động, những phân tử khí va chạm với nhau và va chạm vào thành của bình đựng. Sự va chạm vào thành bình đó xảy ra thường xuyên nên luôn luôn tạo ra một áp lực lên thành bình. Áp lực đó, khi tính trên một đơn vị bề mặt được gọi là *áp suất* của khí.

Ở áp suất thấp và nhiệt độ cao, các phân tử khí chuyển động rất hỗn loạn nên các khí khác nhau có tính chất khá gần với nhau. Ở áp suất gần số không (chân không), kích thước của các phân tử so với thể tích chung của khí và tương tác giữa các phân tử đều bé đến mức có thể bỏ qua được. Khí như vậy gọi là *khí lí tưởng*. Khí đó tuân theo phương trình PV = RT. Đó là *phương trình trạng thái khí lí tưởng*.

Nhưng ở áp suất cao và nhiệt độ thấp, các phân tử khí ở gần nhau hơn, lực Van de Van đã mạnh hơn và không thể bỏ qua được. Trong những điều kiện đó, đặc tính của khí thể hiện rõ rệt hơn. Khí như vậy gọi là *khí thực*. Đối với khí thực, phương trình trạng thái trên đây không thể áp dụng được mà phải dùng *phương trình Van de Van* hay còn gọi là *phương trình trạng thái khí thực* :

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

trong đó $\frac{a}{V^2}$ là đại lượng phản ảnh lực hút giữa các phân tử, , b phản ảnh thể tích riêng của các phân tử (a và b được gọi là những hằng số Van de Van).

Sự hóa lỏng chất khí

Khi làm lạnh chất khí ở áp suất thường, chất khí hóa lỏng ở một nhiệt độ xác định. Nhiệt độ đó gọi là *nhiệt độ hóa lỏng* của chất khí ở áp suất thường. Ngược lại khi đun nóng chất lỏng ở áp suất thường, chất lỏng hóa hơi, nghĩa là sôi, cũng tại cùng nhiệt độ đó ở áp suất thường. Đó là *nhiệt độ sôi* của chất lỏng. Nhiệt độ hóa lỏng hay nhiệt độ sôi của một chất phụ thuộc nhiều vào áp suất. Nhiệt độ đó tăng lên khi tăng áp suất và

hạ xuống khi giảm áp suất. Bởi vậy trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp, người ta thường chưng cất các chất lỏng ở trong chân không, đúng hơn là dưới áp suất thấp hơn áp suất thường. Ngược lại khi hóa lỏng các khí, người ta thường nén các khí ở áp suất rất cao hơn áp suất thường. Tuy nhiên việc nâng cao nhiệt độ hóa lỏng (hay nhiệt độ sôi) nhờ áp suất cũng có một giới hạn nhất định, qua nhiệt độ đó chất lỏng không thể tồn tại dù dưới áp suất nào. Nhiệt độ cực đại đó được gọi là *nhiệt độ tới hạn* (kí hiệu là T_{th}) và áp suất cần thiết để chất khí hóa lỏng ở nhiệt độ đó gọi là *áp suất tới hạn* (kí hiệu là P_{th}). Nhiệt độ tới hạn và áp suất tới hạn là những hằng số vật lí đặc trưng của chất. Vì đối với một chất, nhiệt độ tới hạn và áp suất tới hạn là hằng số nên thể tích chiếm bởi một *mol* khí ở trạng thái tới hạn, gọi là *thể tích tới hạn*, cũng là hằng số (theo phương trình trạng thái khí). Ở các điều kiện tới hạn, thể tích của khí và của chất lỏng bằng nhau nên tại đó khí và chất lỏng có tỉ khối như nhau.

Dưới đây là nhiệt độ tới hạn, áp suất tới hạn và thể tích tới hạn của một số chất (bảng 19).

Bảng 19

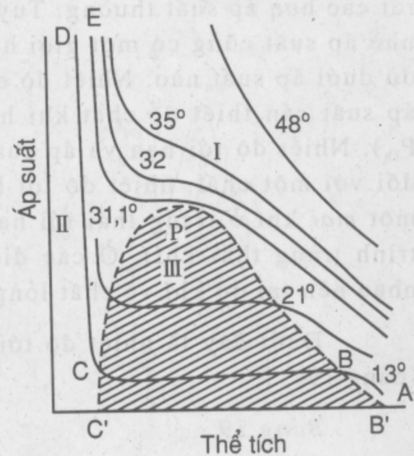
Hằng số tới hạn của một số chất

Chất	Nhiệt độ sôi °*C*	Nhiệt độ tới hạn, °*C*	áp suất tới hạn, *atm*	Thể tích tới hạn, cm^3/mol
He	- 268,44	- 267,9	2,26	57,8
H_2	- 252,77	- 239,9	12,8	65,0
N_2	- 195,82	-147,0	33,54	90,1
O_2	- 182,97	-118,4	50,1	78,0
CH_4	- 161,58	- 82,1	45,8	99,0
CO_2	- 78,43	31,0	72,9	94
Cl_2	- 34,06	144,0	76,1	124
C_2H_6	- 88,63	32,27	48,20	148
NH_3	- 33,43	132,3	111,3	72,5
SO_2	- 10,02	157,5	77,8	122
C_6H_6	80,099	289,5	48,6	260
H_2O	100	374,2	218,3	56

Qua bảng ta thấy khí NH_3 hóa lỏng ở -33,43°*C* dưới áp suất thường (1*atm*). Khi tăng áp suất, khí NH_3 có thể hóa lỏng ở nhiệt độ thường và đến 112 *atm* khí NH_3 hóa lỏng ở 132°*C*. Điều đó nghĩa là quá nhiệt độ tới hạn đó, khí NH_3 không thể hóa lỏng ở

dưới bất kì áp suất nào. Tương tự như vậy, ở áp suất thương, nước sôi ở 100^oC. Khi tăng áp suất, nhiệt độ sôi của nước tăng lên và đến $218,3 atm$, nước sôi ở 374^oC, nghĩa là nước lỏng không thể tồn tại ở nhiệt độ trên $374\ ^oC$ dù dưới áp suất nào.

Để hình dung cụ thể trạng thái tới hạn của chất, chúng ta lấy các kết quả thực nghiệm thu được khi hóa lỏng khí CO_2 bằng cách nén dưới áp suất. Đường biểu diễn sự biến đổi của thể tích khí CO_2 theo áp suất ở cùng một nhiệt độ được gọi là *đường đẳng nhiệt* (Hình 44).



Hình 44 - Những đường đẳng nhiệt thể tích - áp suất của khí CO_2

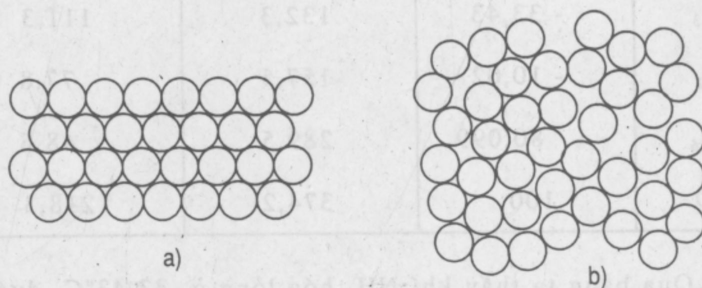
Ví dụ ở 13^oC chẳng hạn và dưới áp suất thấp (điểm A), CO_2 hoàn toàn ở trạng thái khí. Khi nâng áp suất lên, thể tích của khí CO_2 giảm gần như tuân theo định luật Boi Mariôt. Ở áp suất B, khí CO_2 bắt đầu hóa lỏng và thể tích khí giảm xuống nhanh chóng vì chất lỏng có tỉ khối lớn hơn nhiều. Ở thể tích C, khí CO_2 hóa lỏng hoàn toàn và bắt đầu từ điểm này, khi tăng áp suất, đường biểu diễn đi lên gần như thẳng đứng (đoạn CD) vì chất lỏng ít bị nén. Như vậy trên đường đẳng nhiệt ở 13°C, đoạn AB ứng với chất khí, đoạn CD ứng với chất lỏng, còn đoạn BC ứng đồng thời với chất khí và chất lỏng. Trong khi CO_2 hóa lỏng, áp suất của khí không biến đổi nên đoạn BC nằm ngang song song với trục hoành.

Đường đẳng nhiệt ở 21^oC có dạng giống như đường đẳng nhiệt ở 13^oC, nhưng đoạn nằm ngang ứng đồng thời với khí và chất lỏng là ngắn hơn. Đoạn nằm ngang này càng ngắn lại khi nhiệt độ càng tăng lên và trở thành điểm P ở nhiệt độ 31^oC. Nhiệt độ 31^oC gọi là nhiệt độ tới hạn của khí CO_2. Điểm P là giao điểm của đường đẳng nhiệt ở 31^oC với đường cong C'CPBB'. Tọa độ của P là áp suất tới hạn và thể tích tới hạn vùng III (vùng kẻ xiên ở trên hình vẽ) nằm trong đường cong C'CPBB' là vùng tồn tại đồng thời của cả khí và chất lỏng. Trong vùng II nằm phía bên trái đường EPCC', chỉ tồn tại chất lỏng. Trong vùng I nằm phía bên phải đường EPBB', chỉ tồn tại chất khí.

Chất lỏng

Đây là một trạng thái trung gian giữa trạng thái khí và trạng thái rắn (tinh thể). Ở nhiệt độ cao, chất lỏng có tính chất gần với chất khí và ở nhiệt độ thấp, gần với tinh thể.

Nếu ở trong tinh thể, các hạt được sắp xếp liền nhau một cách sít sao nhất (Hình 45a)

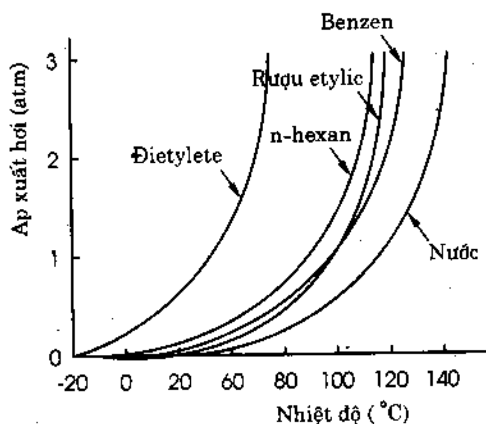


Hình 45- Sơ đồ so sánh kiến trúc của tinh thể (a) và kiến trúc của chất lỏng (b)

mỗi một hạt trong cùng một lớp được 6 hạt khác bao quanh thì trong chất lỏng, ngoài những vùng ở trong đó các hạt sắp xếp liền sít nhau nhất còn có những vùng trong đó các hạt tuy vẫn sắp xếp liền nhau nhưng không sít sao nhất (Hình 45b) nghĩa là mỗi hạt trong cùng một lớp chỉ được 4 hay 5 hạt khác bao quanh. Do vậy trong kiến trúc của chất lỏng có những lỗ trống. Những lỗ trống này không có hình thù và kích thước xác định, có thể xuất hiện ở chỗ này rồi biến dạng và dời sang chỗ khác.

Chính những lỗ trống này đã làm cho khoảng cách trung bình giữa các hạt lớn hơn so với trạng thái rắn. Đa số chất rắn khi hóa lỏng đều tăng thể tích lên khoảng 10%, nghĩa là khoảng cách trung bình đó lớn hơn khoảng 3%. Như vậy khoảng cách giữa các hạt ở trong chất lỏng cũng xấp xỉ bằng khoảng cách giữa các hạt ở trong chất rắn. Do đó lực tương tác giữa các hạt là khá lớn, nhưng chưa đủ để ngăn cản mạnh chuyển động của chúng nên vẫn còn chuyển động hỗn loạn. Với kiến trúc như vậy, chất lỏng ít bị nén và không có hình dạng xác định như chất rắn.

Áp suất hơi của chất lỏng. Trên mặt thoáng của chất lỏng, các phân tử của chất lỏng luôn luôn bị hút vào phía trong. Muốn rời khỏi chất lỏng để đi vào không khí, phân tử cần có một năng lượng nhất định mới thắng được lực hút đó. Tại mỗi một lúc, chỉ có một số ít phân tử có động năng lớn hơn động năng trung bình của chúng mới có thể tách ra khỏi mặt thoáng và đi vào không khí. Bằng cách như vậy chất lỏng bay hơi. Nhiệt độ càng tăng số phân tử bay hơi càng nhiều. Nếu để chất lỏng vào trong bình kín, song song với quá trình bay hơi của chất lỏng còn có quá trình ngưng tụ của các phân tử hơi thành lỏng và đến một lúc, tốc độ của hai quá trình đó sẽ bằng nhau, người ta nói một cân bằng lỏng - hơi được thiết lập. Hơi ở trạng thái cân bằng đó gọi là *hơi bão hòa*. Tại một nhiệt độ, mỗi chất lỏng có một áp suất hơi bão hòa xác định và áp suất đó tăng lên khi nhiệt độ tăng. Hình 46 cho thấy sự biến đổi áp suất hơi bão hòa theo nhiệt độ của một số chất lỏng.



Hình 46 - Sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa theo nhiệt độ

Nhiệt độ sôi của chất lỏng

Nhiệt độ, tại đó áp suất hơi bão hòa của chất lỏng bằng áp suất của khí quyển, nghĩa là bằng 1*atm*, gọi là nhiệt độ sôi của chất lỏng đó. Ví dụ như nước sôi ở 100°*C* dưới áp suất 1*atm* vì ở nhiệt độ đó áp suất hơi bão hòa của nước bằng 1*atm*. Chính vì vậy ở áp suất thấp hay trong chân không các chất lỏng có nhiệt độ sôi thấp hơn và ngược lại ở áp suất cao chất lỏng có nhiệt độ sôi cao. Các chất lỏng có đường cong áp suất hơi khác nhau (Hình 46) nên có nhiệt độ sôi khác nhau.

Khi sôi những bọt hơi sinh ra trong khắp chất lỏng, nghĩa là sự bay hơi xẩy ra trong toàn thể tích chất lỏng chứ không phải chỉ ở trên bề mặt. Muốn cho bọt hơi có thể sinh ra được và lớn lên thì áp suất hơi ở bên trong bọt hơi ít nhất phải bằng áp suất bên ngoài tác dụng lên bọt hơi đó. Áp suất này bằng áp suất của khí quyển cộng với áp suất gây nên bởi cột chất lỏng ở trên bọt hơi. Bởi thế sự tạo thành bọt hơi và sự sôi chỉ xẩy ra khi áp suất hơi của chất lỏng bằng áp suất của khí quyển.

Sự chậm sôi. Việc sinh ra lúc ban đầu những bọt hơi ở trong một chất lỏng tinh khiết (không có khí hòa tan) là rất khó khăn vì những phân tử có động năng lớn hơn động năng cần cho sự bay hơi phải tập trung lại với nhau. Do vậy khi đun nóng một chất lỏng đến nhiệt độ sôi, chất lỏng có thể vẫn chưa sôi. Tiếp tục đun nóng nữa, nhiệt độ của chất lỏng cao hơn nhiệt độ sôi của nó, chất lỏng vẫn chưa sôi. Đó là *hiện tượng chậm sôi*. Ví dụ như nước tinh khiết có thể đun nóng ở áp suất thường của khí quyển đến $180^{o}C$. Rõ ràng là chất lỏng không thể tồn tại mãi ở trạng thái chậm sôi như vậy. Sớm muộn chất lỏng sẽ sôi rất mãnh liệt, đến mức có thể gây nổ và lúc đó nhiệt độ của chất lỏng giảm đột ngột đến nhiệt độ sôi. Để tránh hiện tượng chậm sôi, trong phòng thí nghiệm khi cần chưng cất một chất lỏng nào người ta cho vào chất lỏng đó những mảnh sứ nhỏ, những bọt không khí nằm trong lỗ xốp của sứ thoát ra sẽ tạo điều kiện sinh ra những bọt hơi chất lỏng và chất lỏng sôi.

Sự chậm hóa rắn. Khi làm lạnh để hóa rắn một chất lỏng, nói chung cách sắp xếp của các hạt biến đổi không đáng kể. Tuy nhiên trong một số chất, cách sắp xếp đó lại biến đổi căn bản. Trong trường hợp thứ hai, nếu sự kết tinh đòi hỏi cách sắp xếp lại một cách đáng kể của các hạt thì quá trình kết tinh sẽ khó thực hiện. Sự trì hoãn sự kết tinh gây nên *hiện tượng chậm hóa rắn* của chất lỏng, nghĩa là chất lỏng vẫn tồn tại ở dưới nhiệt độ hóa rắn của nó. Mức độ chậm hóa rắn sẽ càng lớn khi kiến trúc của trạng thái lỏng và trạng thái rắn của chất khác nhau càng nhiều. Do đó dựa vào khả năng sinh ra hiện tượng chậm hóa rắn, người ta có thể suy đoán về kiến trúc của chất lỏng.

Có thể nói chất lỏng có kiến trúc phức tạp. Đối với chất khí và chất rắn người ta có hình mẫu gần đúng là khí lí tưởng, tinh thể lí tưởng, nhưng với chất lỏng, chưa có hình mẫu như vậy.

Nhiệt hóa hơi. Khi đun nóng một chất lỏng đến nhiệt độ sôi của nó, nhiệt độ của chất lỏng không tăng lên mà từng lượng chất lỏng hóa thành hơi. Lượng nhiệt được hấp thụ trong quá trình hóa hơi ở tại nhiệt độ sôi gọi là *nhiệt hóa hơi*. Nhiệt hóa hơi được dùng để thắng lực hút giữa các phân tử và làm tăng động năng của các phân tử chất lỏng. Quá trình ngưng tụ của hơi thành chất lỏng phát ra một lượng nhiệt đúng bằng lượng nhiệt được chất lỏng hấp thụ để hóa hơi ở cùng nhiệt độ. Dưới đây là nhiệt hóa hơi phân tử của một số chất lỏng ở nhiệt độ sôi bình thường (bảng 20).

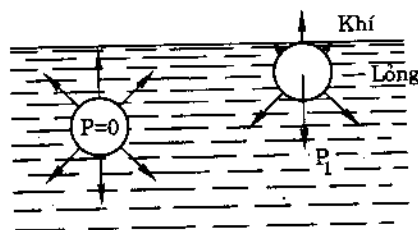
Bảng 20

Nhiệt hóa hơi của một số chất lỏng ở nhiệt độ sôi (*kJ/mol*)

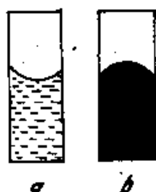
Chất lỏng	Nhiệt hóa hơi *kJ/mol*	Chất lỏng	Nhiệt hóa hơi *kJ/mol*
He	0,083	NH_3	22,822
H_2	0,911	CO_2	26,012
N_2	5,574	C_6H_6	29,844
O_2	6,809	C_2H_5OH	40,044
Cl_2	19,884	H_2O	40,612

Tính nhớt. Tính nhớt của chất lỏng là gây nên bởi sự cản trở chuyển động của các hạt đối với nhau. Tính nhớt giảm xuống khi đun nóng và tăng lên khi làm lạnh. Sở dĩ như vậy là vì khi tăng nhiệt độ, khoảng cách trung bình giữa các hạt tăng lên và lực tương tác giữa các hạt giảm xuống. Một trong những phương pháp đo độ nhớt của chất lỏng là dựa vào việc đo tốc độ chuyển động của chất lỏng qua ống mao dẫn của nhớt kế. Người ta thường lấy độ nhớt của nước ở 20^oC làm đơn vị. Như vậy độ nhớt của axeton là 0,322, của benzen là 0,65, của axit sunfuric là 27, của glixerin là 1499, ở 20^oC. Việc nghiên cứu độ nhớt của chất lỏng có ý nghĩa lớn khi giải quyết nhiều vấn đề quan trọng trong sản xuất. Chẳng hạn như muốn tính năng lượng cần để làm cho chất lỏng chảy theo đường ống, cần phải biết độ nhớt của chất lỏng đó.

Sức căng bề mặt. Sức căng bề mặt là một tính chất đặc biệt của chất lỏng gây nên bởi sự hút lẫn nhau của các hạt và xuất hiện trên bề mặt phân chia giữa hai pha (lỏng-lỏng, lỏng-khí, lỏng-rắn). Những phân tử nằm bên trong chất lỏng, ở trong những điều kiện khác với những phân tử nằm trên bề mặt phân chia. Bên trong chất lỏng, những lực tương tác giữa một phân tử với những phân tử bao quanh đều bằng nhau và bù trừ nhau, nghĩa là hợp lực bằng số không, còn ở bề mặt phân chia, hợp lực của những lực tương tác đó hướng xuống dưới (Hình 47). Những phân tử ở trên bề mặt phân chia có xu hướng bị kéo vào phía bên trong của chất lỏng và liên tục ở vào trạng thái của một sức căng. Đó là *sức căng bề mặt*.Các chất lỏng có xu hướng giảm sức căng bề mặt bằng cách giảm diện tích của bề mặt của chúng. Với cùng một thể tích như nhau, khối hình cầu có diện tích bé nhất của bề mặt cho nên chất lỏng dễ dàng tạo ra giọt và những giọt nhỏ lại dễ dàng dính với nhau tạo thành giọt lớn hơn.



Hình 47 - Sơ đồ xuất hiện của sức căng bề mặt



Hình 48 - Sự thể hiện của sức căng bề mặt trong ống mao quản.

Tính mao dẫn. Tính mao dẫn là hệ quả của sức căng bề mặt. Khi một chất lỏng tiếp xúc với một chất rắn không tan thì xảy ra hai trường hợp. Nếu lực hút giữa phân tử chất lỏng với phân tử chất rắn mạnh hơn lực hút giữa các phân tử chất lỏng với nhau thì mặt thoáng của chất lỏng ở trong ống thủy tinh sẽ lõm xuống (Hình 48a). Ngược lại, mặt thoáng sẽ lồi lên (Hình 48b). Trường hợp thứ nhất xảy ra khi ống thủy tinh đựng nước ; trường hợp thứ hai, đựng thủy ngân. Người ta thường nói là nước "tẩm ướt" thủy tinh và thủy ngân không "tẩm ướt" thủy tinh.

Nếu ta cắm một ống có đường kính rất bé (mao quản) vào một chất lỏng tẩm ướt được ống đó, ví dụ như cắm ống thủy tinh vào nước, vào rượu thì chất lỏng sẽ dâng lên trong ống. Đó là *hiện tương mao dẫn*. Chiều cao của cột chất lỏng dâng lên sẽ càng lớn nếu mao quản có đường kính càng bé. Dựa vào chiều cao của cột chất lỏng dâng lên trong mao quản, người ta có thể tính sức căng bề mặt của chất lỏng đó. Phương pháp phân tích hóa học dựa vào hiện tượng mao dẫn được gọi là *phương pháp phân tích giọt*.

Chất rắn

Trong chất rắn, các hạt (ion, nguyên tử, phân tử) sắp xếp sít nhau. Khoảng cách giữa các hạt là vào cỡ của kích thước hạt. Khoảng cách đó bé hơn khoảng cách trung bình giữa các hạt trong chất lỏng và bé hơn rất nhiều so với chất khí. Vì vậy tương tác giữa các hạt lớn hơn làm cho các hạt chỉ có thể dao động tại những vị trí cân bằng của chúng nên xác suất tìm thấy các hạt là cực đại ở các điểm cân bằng đó. Như vậy trong chất rắn, các hạt được sắp xếp theo một trật tự nhất định cho nên có hình dạng và thể tích xác định.

Nhiệt độ nóng chảy. Khi đun nóng một chất rắn tinh khiết ở dạng tinh thể đến một nhiệt độ xác định, chất rắn hóa lỏng. Nhiệt độ đó được gọi là *nhiệt độ nóng chảy* của chất rắn. Nhiệt độ nóng chảy cũng phụ thuộc vào áp suất nhưng với mức độ rất ít hơn so với nhiệt độ sôi vì rằng sự chênh lệch về thể tích giữa chất rắn và chất lỏng là không lớn. Khi làm lạnh, chất lỏng hóa rắn ở nhiệt độ bằng nhiệt độ nóng chảy của chất rắn.

Nhiệt nóng chảy. Khi đun nóng một chất rắn ở dạng tinh thể đến nhiệt độ nóng chảy của nó, nhiệt độ của chất không tăng lên trong suốt quá trình hóa lỏng. Lượng nhiệt được chất rắn hấp thụ trong quá trình hóa lỏng gọi là *nhiệt nóng chảy*. Nhiệt nóng chảy cũng được tính bằng *kcal* hay *kJ/mol*. Quá trình hóa rắn của chất lỏng phát ra một lượng nhiệt đúng bằng nhiệt nóng chảy. Dưới đây là nhiệt nóng chảy phân tử của một số chất (bảng 21) ở nhiệt độ nóng chảy.

Bảng 21

Nhiệt nóng chảy của một số chất (*kJ/mol*)

Chất rắn	Nhiệt độ nóng chảy, *°C*	Nhiệt nóng chảy	Chất rắn	Nhiệt độ nóng chảy, *°C*	Nhiệt nóng chảy
He	- 271,4	0,020	NH_3	- 77,76	6,647
H_2	- 259,20	0,117	H_2O	0,0	6,002
N_2	- 210,01	0,708	C_2H_5OH	- 117	4,598
O_2	- 218,76	0,443	C_6H_6	5,553	9,781

So với nhiệt hóa hơi, ta thấy nhiệt nóng chảy của một chất luôn luôn bé hơn nhiều. Sở dĩ như vậy là vì khi chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng, lực tương tác giữa các hạt giảm xuống không nhiều lắm nhưng khi chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí, lực tương tác giữa các hạt giảm xuống mãnh liệt.

Khi đun nóng, chất rắn dạng tinh thể không nóng chảy mà chuyển thẳng thành hơi, nghĩa là thăng hoa ; lượng nhiệt được hấp thụ trong quá trình này gọi là *nhiệt thăng hoa*. Nhiệt thăng hoa của một chất bằng tổng của nhiệt nóng chảy và nhiệt hóa hơi của chất đó.

Chất dạng tinh thể và chất dạng vô định hình

Chất rắn có thể tồn tại dưới dạng tinh thể và dạng vô định hình.

Tinh thể là hạt có nhiều mặt lóng lánh, nhiều cạnh và nhiều chóp. Đa số chất rắn có dạng *tinh thể*, ví dụ như muối ăn, đường phèn. Ở chỗ đập vỡ của một tinh thể, nhìn thấy rõ những tinh thể nhỏ hơn sắp xếp dưới các góc khác nhau. Những chất rắn không có dạng tinh thể được gọi là chất *dạng vô định hình*, nghĩa là không có hình thù xác định. Thủy tinh, cao su, nhựa là chất dạng vô định hình. Chỗ vỡ của chất này rất nhẵn không phẳng và hơi khom khom.

Chất dạng tinh thể biến đổi trạng thái một cách đột ngột từ rắn sang lỏng (hay ngược lại) ở một nhiệt độ nhất định, đó là nhiệt độ nóng chảy. Trái lại chất dạng vô định hình không có nhiệt độ nóng chảy xác định ; khi được đốt nóng, mới đầu nó mềm dần rồi hơi chảy và cuối cùng hóa lỏng hoàn toàn. Ví dụ như thủy tinh loại thường, ở 500^oC bắt đầu mềm và chảy lỏng ở 1000^oC.

Một tính chất quan trọng nữa để phân biệt chất dạng tinh thể và chất dạng vô định hình là chất dạng vô định hình có *tính đẳng hướng*, nghĩa là những tính chất vật lí như điện trở, chỉ số khúc xạ, độ dẫn nhiệt đều giống nhau trong mọi hướng còn chất dạng tinh thể có *tính dị hướng*, nghĩa là những tính chất cơ điện nói chung phụ thuộc vào hướng mà người ta đo chúng.

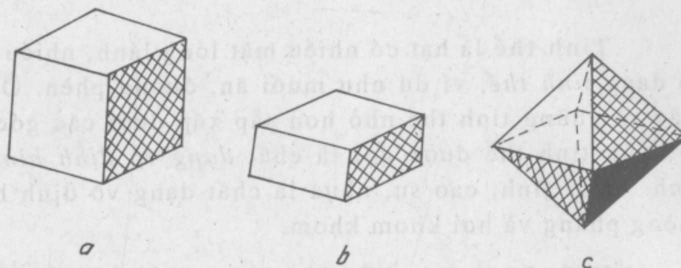
Dạng tinh thể và dạng vô định hình phần lớn là những trạng thái khác nhau của cùng một chất, trong đó dạng vô định hình luôn luôn kém bền hơn dạng tinh thể. Tùy thuộc vào điều kiện chuyển từ các trạng thái khác sang trạng thái rắn, một chất có thể ở dạng tinh thể hay dạng vô định hình. Trong những điều kiện thích hợp, người ta có thể chế được dạng tinh thể của những chất vô định hình điển hình như : cao su, thủy tinh.

Ngay trong chất dạng tinh thể, điều kiện kết tinh cũng có ảnh hưởng lớn đến kích thước của hạt tinh thể. Nói chung, khi kết tinh một chất từ dung dịch, muốn được những tinh thể nhỏ phải làm nguội nhanh dung dịch bão hòa chất đó ở nhiệt độ cao. Ngược lại muốn được những tinh thể lớn phải giữ lâu dung dịch ở nhiệt độ thường để quá trình kết tinh xảy ra rất chậm nhờ dung môi bay hơi dần. Chính vì nguyên nhân này, tinh thể của các khoáng vật ở trong thiên nhiên, được sinh ra trong các quá trình địa chất, luôn luôn có kích thước lớn.

Nhiều công trình nghiên cứu gần đây cho thấy rằng nhiều chất vô định hình thực tế cũng gồm những tinh thể nhưng những tinh thể đó quá nhỏ bé đến mức không thể thấy được ngay cả bằng kính hiển vi.

Những hạt tinh thể riêng rẽ của một chất, còn gọi là *đơn tinh thể*, luôn luôn có một hình dạng xác định. Những đơn tinh thể như vậy thường ít khi gặp trong thiên nhiên mà thường phải điều chế nhân tạo. Quan sát các tinh thể thiên nhiên của một chất, ví dụ như thạch anh chẳng hạn, nhận thấy rằng các tinh thể không thật giống nhau rõ rệt. Sở dĩ như vậy là vì khi mỗi tinh thể sinh ra và phát triển, các mặt của tinh thể không được phát triển đồng đều như nhau, chung quanh tinh thể có những tinh thể khác cùng phát triển nên chúng chèn ép nhau, cản trở nhau làm cho hình dạng của các tinh thể đó bị sai khác đi.

Ví dụ sau đây cho thấy điều kiện kết tinh có ảnh hưởng rất lớn đến hình dạng của tinh thể. Tinh thể muối ăn (NaCl) khi được điều chế rất cẩn thận bằng cách treo và để lâu một tinh thể muối ăn ở trong dung dịch quá bão hòa của nó sẽ có hình của một khối lập phương (Hình 49a). Khi được kết tinh từ đáy của một cốc đựng dung dịch muối ăn, tinh thể muối ăn có hình của một khối vuông nhưng bề dày không bằng một nửa khối lập phương (Hình 49b). Sở dĩ có sự biến đổi hình dạng như vậy là vì trong trường hợp thứ hai, tinh thể không được phát triển đồng đều theo mọi phương như trong trường hợp thứ nhất. Nếu trong trường hợp thứ nhất, cho thêm urê vào dung dịch muối ăn, tinh thể sẽ có hình của một bát diện đều (Hình 49c). Hình dạng bề ngoài của các tinh thể muối ăn hoặc của chất khác có thể khác nhau như vậy, nhưng góc giữa các mặt của các tinh thể đều bằng nhau. Ví dụ như góc giữa các mặt của các tinh thể muối ăn đều bằng 90º. Đó là nội dung của *định luật góc không đổi giữa các mặt tinh thể*, một định luật cơ bản của *tinh thể học*. Căn cứ vào góc không đổi này người ta nhận ra các tinh thể của cùng một chất.

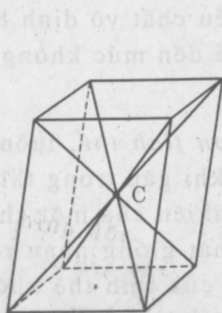


Hình 49- Hình dạng khác nhau của tinh thể muối ăn

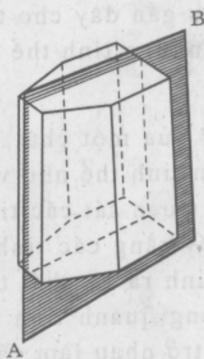
Hệ tinh thể. Mặc dù hình dạng của các tinh thể rất khác nhau, người ta có thể phân loại chúng một cách chính xác.Việc phân loại này dựa vào những đặc điểm đối xứng của tinh thể.

Các hình đối xứng hình học có một số yếu tố đối xứng : tâm, trục và mặt phẳng đối xứng.

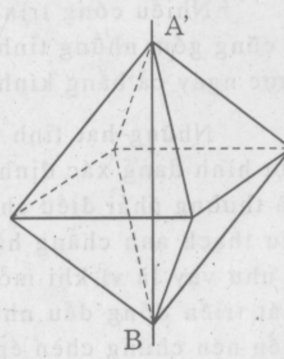
Tâm đối xứng là điểm chia đôi tất cả những đoạn thẳng nối từ mặt này sang mặt khác của hình và đi qua nó (Hình 50). *Mặt phẳng đối xứng* chia hình ra làm hai phần, phần này là ảnh của phần kia ở trong gương (Hình 51). *Trục đối xứng* là đường khi quay hình xung quanh nó 360º, hình trùng với hình n lần (Hình 52). Số n gọi là *bậc của trục*.



Hình 50-Hình có tâm đối xứng



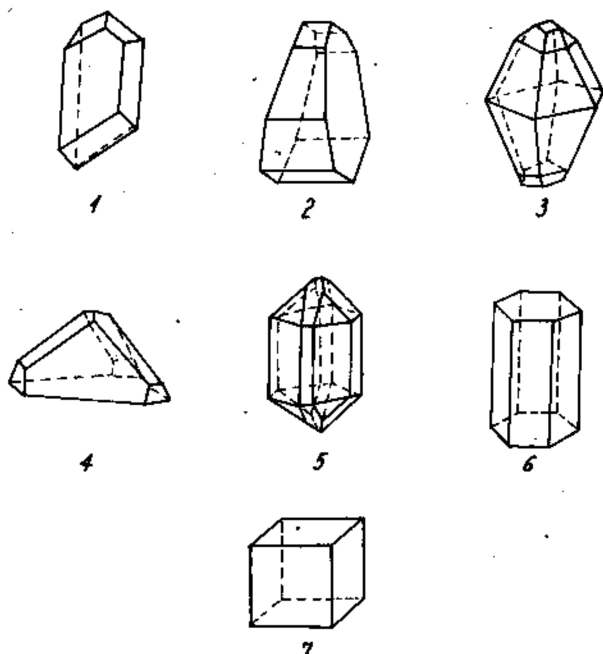
Hình 51- Hình có mặt phẳng đối xứng AB



Hình 52- Hình có trục đối xứng AB

Người ta phân biệt trục đối xứng bậc hai (n = 2), trục đối xứng bậc ba (n = 3), trục đối xứng bậc bốn (n = 4), v.v... Trục đối xứng bậc một (n = 1) không cần xét vì bất cứ hình nào khi quay quanh nó 360° đều trùng với nó.

Những mặt đối xứng và những kiểu trục đối xứng có thể xuất hiện trong tinh thể hoặc riêng rẽ hoặc tổ hợp với nhau. Theo các định luật về hình học, có tất cả 32 tổ hợp của những yếu tố đối xứng. Do đó có 32 kiểu đối xứng của tinh thể. Tất cả các kiểu tinh thể này được quy thành bảy *hệ tinh thể* sau đây, sắp xếp theo thứ tự tăng dần mức độ đối xứng.



Hình 53-Tinh thể của các hệ : 1.hệ tam tà. 2.hệ đơn tà 3.hệ tà phương. 4.hệ tam phương. 5.hệ tứ phương 6.hệ lục phương. 7.hệ lập phương.

Hệ tam tà là hệ không có trục đối xứng, mặt đối xứng và có thể không có cả tâm đối xứng nữa (Hình 53-1).

Ví dụ. Những muối $CuSO_4.5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$ có tinh thể thuộc hệ này.

Hệ đơn tà là hệ có một trục đối xứng bậc hai và một mặt phẳng đối xứng nhưng không có vài trục hay vài mặt phẳng đối xứng (Hình 53-2).

Ví dụ. Lưu huỳnh hình kim, thạch cao ($CaSO_4.2H_2O$), khoáng vật criolit (Na_3AlF_6), đường saccarozơ có tinh thể thuộc hệ này.

Hệ tà phương là hệ có một vài yếu tố đối xứng : vài trục đối xứng bậc hai hoặc vài mặt phẳng đối xứng (Hình 53-3).

Ví dụ. Lưu huỳnh thỏi, những muối $BaSO_4$, K_2SO_4, KNO_3 có tinh thể thuộc hệ này.

Hệ tam phương hay còn gọi là hệ mặt thoi, là hệ có một trục đối xứng bậc ba (Hình 53-4).

Ví dụ. Asen, những khoáng vật canxit ($CaCO_3$), dolomit ($MgCO_3.CaCO_3$) có tinh thể thuộc hệ này.

Hệ tứ phương là hệ có một trục đối xứng bậc bốn (Hình 53-5).

Ví dụ. Những khoáng vật caxiterit (SnO_2), silit ($CaWO_4$) và rutin (TiO_2) có tinh thể thuộc hệ này.

Hệ lục phương là hệ có một trục đối xứng bậc sáu (Hình 53-6).

Ví dụ. Kẽm, thạch anh (SiO_2), khoáng vật nefelin ($NaAlSiO_4$), những muối KNO_3, AgI có tinh thể thuộc hệ này.

Hệ lập phương là hệ có vài trục đối xứng bậc cao (Hình 53-7).

Ví dụ. Kim cương, vàng, muối ăn, CaF_2, $NaClO_3$ có tinh thể thuộc hệ này.

Hiện tượng đa hình và hiện tượng đồng hình

Hiện tượng đa hình. Người ta biết có nhiều trường hợp một chất có thể tồn tại dưới một số dạng tinh thể khác nhau, nghĩa là khác nhau về kiến trúc bên trong và do đó khác nhau về tính chất vật lí. Đó là *hiện tượng đa hình* và những dạng tinh thể khác nhau về kiến trúc gọi là *dạng đa hình*.

Ví dụ. Lưu huỳnh có hai dạng tinh thể là lưu huỳnh tà phương và lưu huỳnh đơn tà, cacbon có hai dạng tinh thể là kim cương (hệ lập phương) và than chì (hệ lục phương), đá vôi có hai dạng tinh thể là canxit (hệ tà phương) và aragonit (hệ tam phương).

Mỗi một dạng đa hình thường chỉ bền ở một khoảng nhiệt độ nhất định. Một dạng đa hình này rất có thể chuyển thành dạng đa hình khác ở một nhiệt độ xác định. Quá trình chuyển một dạng đa hình không bền sang một dạng đa hình bền thường xẩy ra rất chậm ở nhiệt độ thấp cho nên một chất có thể tồn tại rất lâu ở dạng không bền.Dạng không bền đó được gọi là dạng tinh thể bền giả. Khi được đun nóng, dạng bền giả chuyển nhanh sang dạng bền.

Ví dụ. Đá aragonit tồn tại ở nhiệt độ thường suốt các thời đại địa chất nhưng khi được đun nóng đến 400°C, aragonit biến thành canxit là dạng tinh thể bền hơn.

Cần phân biệt hiện tượng đa hình với *hiện tượng thù hình*. Hiện tượng đa hình liên quan với sự khác nhau về kiến trúc tinh thể của đơn chất cũng như hợp chất. Còn hiện tượng thù hình liên quan với sự khác nhau về cấu tạo phân tử hay kiến trúc tinh thể của đơn chất.

Ví dụ. Oxi thường (O_2) và ozon (O_3) là hai dạng thù hình của nguyên tố oxi. Lưu huỳnh tà phương và lưu huỳnh đơn tà là hai dạng đa hình của lưu huỳnh đồng thời là hai dạng thù hình nữa.Như vậy đối với các đơn chất rắn có dạng tinh thể, hiện tượng thù hình đồng nhất với hiện tượng đa hình.

Hiện tượng đồng hình. Trái với hiện tượng đa hình, một số chất khác nhau có thành phần hóa học tương tự nhau thường kết tinh ở dạng tinh thể giống nhau. Những chất đó gọi là *chất đồng hình* và hiện tượng các chất khác nhau tạo thành những tinh thể giống nhau gọi là *hiện tượng đồng hình*.

Ví dụ. Những muối $CaCO_3$, $MgCO_3$ đồng hình với $FeCO_3$. Những muối $MgSO_4.7H_2O$, $ZnSO_4.7H_2O$ và $NiSO_4.7H_2O$ đồng hình với nhau.

Những muối kép $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ và $K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24H_2O$ là những chất đồng hình với nhau.

Qua những ví dụ trên đây nhận thấy những chất đồng hình với nhau có công thức hóa học tương tự nhau. Tuy nhiên không phải mọi hợp chất có công thức tương tự nhau đều đồng hình với nhau. Ví dụ như LiCl và KCl không đồng hình với nhau vì ion Li^+ và ion K^+ có kích thước khác nhau nhiều. Trong khi những hợp chất rất khác nhau về mặt hóa học như $BaSO_4$, $KMnO_4$, $KClO_4$ và KBF_4 lại đồng hình với nhau vì rằng trong các hợp chất đó các cation có kích thước tương đương nhau còn các anion có cấu tạo tương tự (kiểu hình tứ diện). Do đó khi xét khả năng đồng hình của các chất, cần chú ý đến cả thành phần và kích thước của các ion trong phân tử.

Tính chất đặc trưng nhất của những chất đồng hình là khả năng cùng kết tinh với nhau ở trong dung dịch tạo thành *tinh thể hỗn tạp* hay *dung dịch rắn*. Đó là khả năng của hai chất (từ dung dịch hay thể nóng chảy) tạo nên những tinh thể duy nhất trong đó hai chất thay thế nhau hoàn toàn. Dung dịch rắn là rất quan trọng đối với ngành luyện kim. Ở đây ta chỉ nói đến sự tạo thành tinh thể hỗn tạp.

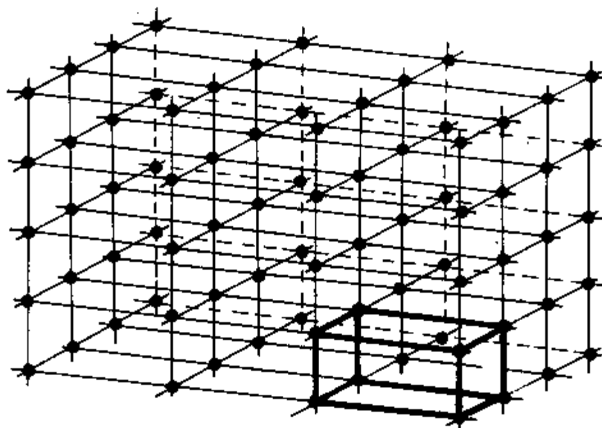
Ví dụ. Tinh thể phèn nhôm $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ không có màu và tinh thể phèn crom $K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24H_2O$ có màu tím đều có dạng hình bát diện đều. Khi lấy dung dịch chứa hai phèn đó và làm bay hơi sẽ được những tinh thể hình bát diện đều, màu tím nhạt, vừa có cả nhôm vừa có cả crom. Đó là tinh thể hỗn tạp của phèn nhôm và phèn crom.

Hiện tượng đồng hình trước đây đã có vai trò rất quan trọng trong lịch sử phát triển của hóa học. Người ta thường sử dụng tính chất đó để xác định hóa trị của nguyên tố và từ đó xác định khối lượng nguyên tử của nguyên tố. Chẳng hạn như xuất phát từ chỗ các muối của Ho và Tu đồng hình với các muối tương ứng của nguyên tố hóa trị ba người ta đã xác định được hóa trị ba của Ho và Tu và từ đó xác định khối lượng nguyên tử của hai nguyên tố đó.

Mạng lưới tinh thể

Nguồn gốc của tính dị hướng và hình dạng khác nhau của tinh thể là cách sắp xếp khác nhau của các hạt (nguyên tử, ion hay phân tử) ở trong tinh thể. Trong tinh thể các hạt được sắp xếp sít nhau. Để đơn giản, trên các hình vẽ người ta thường dùng các điểm để biểu diễn các hạt đó, giữa điểm này và điểm kia có những khoảng cách nối liền nhau bằng những đoạn thẳng. Những đoạn thẳng đó gọi là *đường mạng lưới* và tập hợp của các điểm và đường đó gọi là *mạng lưới tinh thể* (Hình 54). Giao điểm của các đường mạng lưới gọi là *mắt mạng lưới*. Số hạt giống nhau bao quanh và cách đều một hạt khác được gọi là *số phối trí*. Trong các mạng lưới tinh thể, số phối trí thường là 2, 3, 4, 6, 8. 12.

Trong mỗi chất tinh thể, các hạt được sắp xếp theo một quy luật nhất định. Nói khác đi, mỗi chất có một mạng lưới tinh thể riêng. Đặc trưng cho một mạng lưới tinh thể là kiểu đối xứng, vị trí của các hạt và những khoảng cách giữa các hạt đó. Muốn mô tả chính xác một mạng lưới tinh thể, người ta chỉ cần biết một phần nhỏ của mạng lưới tinh thể gọi là *ô cơ bản*. Các ô này lặp đi lặp lại theo ba chiều của không gian tạo nên mạng lưới tinh thể giống như những viên gạch xây nên bức tường. Một ô cơ bản được xác định hoàn toàn khi biết ba cạnh của hình hộp in đậm nét trên hình 54, góc giữa ba cạnh đó, vị trí, loại và số hạt.

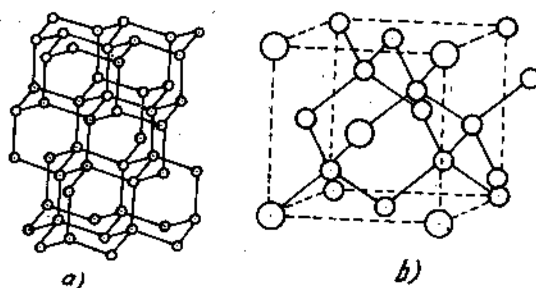


Hình 54-Mạng lưới tinh thể

Các kiểu mạng lưới tinh thể

Dựa vào kiểu liên kết giữa các hạt trong tinh thể người ta phân chia các mạng lưới tinh thể ra làm bốn kiểu : mạng lưới nguyên tử, mạng lưới phân tử, mạng lưới ion và mạng lưới kim loại.

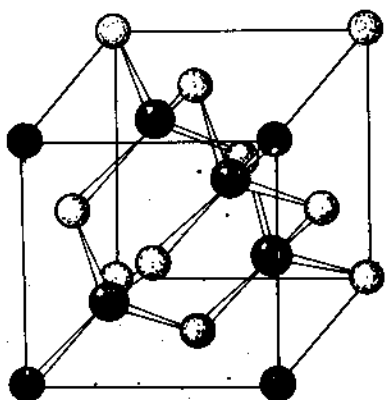
Mạng lưới nguyên tử. Nằm tại các mắt của mạng lưới là các nguyên tử trung hòa liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị. Trong kiến trúc của tinh thể người ta không thể tách riêng ra từng phân tử và toàn bộ tinh thể có thể coi là một phân tử khổng lồ. Vì liên kết rất bền nên những chất có mạng lưới nguyên tử đều cứng, khó nóng chảy, khó bay hơi và thực tế không tan trong dung môi. Ví dụ điển hình là kim cương, tại các mắt của mạng lưới tinh thể kim cương là những nguyên tử C, chúng đều ở trạng thái lai hóa sp^3. Mỗi nguyên tử C đó liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử C ở chung quanh bằng các obitan lai hóa sp^3 tạo thành hình tứ diện đều, ở đây C có số phối trí bằng 4. Sơ đồ sắp xếp của các tứ diện đó và ô cơ bản của mạng lưới tinh thể được trình bày trên hình 55.



Hình 55-Mạng lưới nguyên tử của kim cương a) cách sắp xếp các tứ diện trong tinh thể b) ô cơ bản của mạng lưới tinh thể.

Các nguyên tố silic, gecmani và thiếc xám có mạng lưới tinh thể kiểu kim cương.

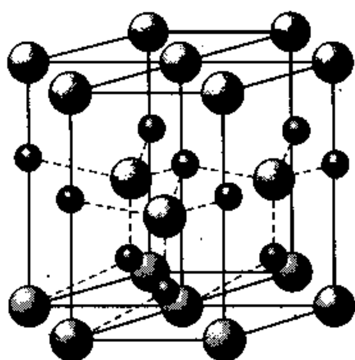
Các hợp chất có mạng lưới nguyên tử không có nhiều lắm và được phân chia thành hai loại : loại có mạng lưới nguyên tử kiểu sphalerit (ZnS) và loại có mạng lưới nguyên tử kiểu vuazit, một dạng đa hình của ZnS.



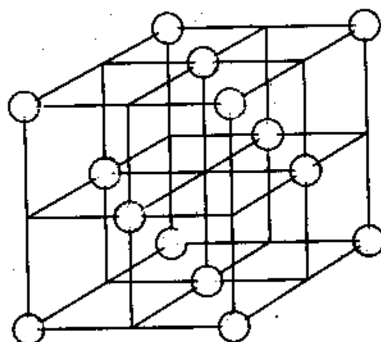
Hình 56- Kiến trúc tinh thể của sphalerit cầu sáng là ion Zn^{2+} cầu tối là ion S^{2-}

Mạng lưới tinh thể của khoáng vật sphalerit tương tự mạng lưới tinh thể của kim cương, trong đó một nửa số nguyên tử C được thay bằng nguyên tử Zn và một nửa bằng nguyên tử S. Hình 56 trình bày ô cơ bản của mạng lưới sphalerit. Những hợp chất như CdS, AlSb, CuBr có mạng lưới tinh thể kiểu *sphalerit.*

Trong mạng lưới tinh thể của khoáng vật vuazit, mỗi nguyên tử S cũng như mỗi nguyên tử Zn đều được bao quanh bởi bốn nguyên tử khác theo kiểu tứ diện, nghĩa là chúng đều có số phối trí 4 như trong sphalerit, chỗ khác ở đây là các nguyên tố giống nhau



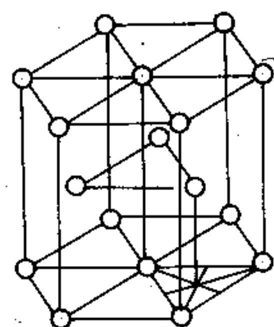
Hình 57- Kiến trúc tinh thể của vuazit. Cầu lớn là ion S^{2-} ; cầu bé là ion Zn^{2+}



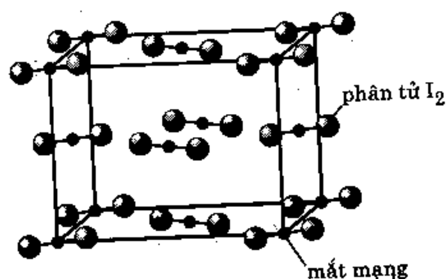
Hình 58-Mạng lưới lập phương tâm diện của agon rắn.

trong mạng lưới sphalerit chiếm các vị trí của hệ lập phương, còn trong mạng lưới vuazit, chiếm các vị trí của hệ lục phương (Hình 57). Những hợp chất như HgS, CdS, ZnO, SiC, AlN có mạng lưới tinh thể kiểu *vuazit*.

Mạng lưới phân tử. Tại các mắt của mạng lưới là các phân tử (hoặc nguyên tử khí hiếm) liên kết với nhau bằng lực Van de Van. Lực này yếu hơn nhiều so với liên kết hóa học nên các tinh thể có mạng lưới phân tử đều dễ nóng chảy, rất dễ bay hơi, không cứng lắm và dễ tan trong nhiều dung môi. Đặc biệt những chất có phân tử không có cực có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi rất thấp. Lực Van de Van là lực không có hướng nên kiến trúc tinh thể của những chất có mạng lưới phân tử đều do các yếu tố hình học quyết định. Mạng lưới phân tử đơn giản hơn hết là mạng lưới của tinh thể khí hiếm, tại các mắt mạng lưới là những nguyên tử khí hiếm. Trừ heli, tất cả các khí hiếm đều kết tinh dưới dạng mạng lưới lập phương tâm diện (Hình 58), heli kết tinh dưới dạng lục phương (Hình 59). Tinh thể iot cũng có mạng lưới lập phương tâm diện bị biến dạng (Hình 60). Liên kết giữa hai nguyên tử iot trong phân tử I_2 là liên kết cộng hóa trị . Còn liên kết giữa các phân tử là lực Van de Van. Hiđro, nitơ, oxi, flo, clo và brom rắn, tuyết cacbonic và nhiều hợp chất hữu cơ có mạng lưới phân tử. Như vậy, số chất thuộc mạng lưới phân tử là rất lớn. Trong phân tử của những chất này có những liên kết cộng hóa trị.



Hình 59- Mạng lưới lục phương của heli rắn

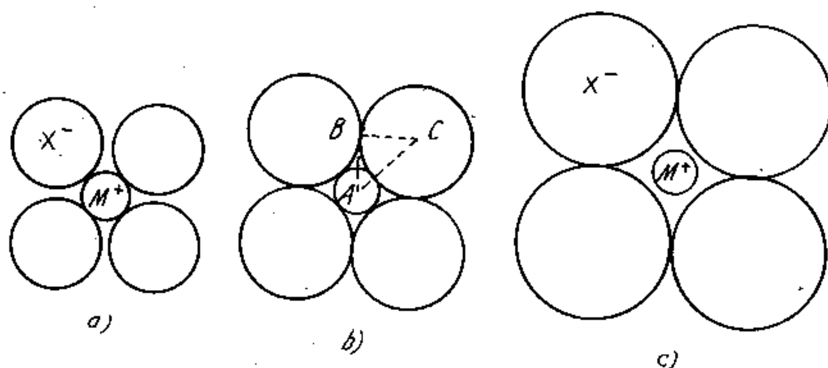


Hình 60 - Mạng lưới lập phương của iot

Mạng lưới ion. Nằm tại các mắt của mạng lưới là những ion dương và ion âm liên kết với nhau bằng lực hút tĩnh điện cũng như trong trường hợp của mạng lưới nguyên tử, từ tinh thể không thể tách riêng ra từng phân tử một mà toàn bộ tinh thể được coi là một phân tử khổng lồ.

Liên kết ion là liên kết bền nên những hợp chất ion có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi khá cao. Chúng cũng có độ cứng khá lớn nhưng thua các hợp chất có mạng lưới nguyên tử. Ở trạng thái rắn, các hợp chất ion dẫn điện kém nhưng ở trạng thái nóng chảy chúng dẫn điện nhiều hơn. Một số lớn hợp chất ion dễ tan và điện li mạnh ở trong nước.

Vì liên kết ion là liên kết không có hướng nên kiến trúc tinh thể ion cũng như kiến trúc của mạng lưới phân tử chỉ do những yếu tố hình học như số lượng và kích thước của các ion quyết định. Về ảnh hưởng của kích thước, người ta thường xét đến tỉ số bán kính của cation và anion ở trong tinh thể. Chẳng hạn chúng ta lấy hợp chất M^+X^- trong đó các ion đều có số phối trí 6. Mỗi ion được 6 ion khác bao quanh kiểu bát diện, nhưng để đơn giản chúng ta chỉ xét cách sắp xếp của bốn anion bao quanh một cation cùng nằm trong mặt phẳng giữa của hình bát diện mà không chú ý đến ion nằm trên và dưới mặt phẳng đó. Vấn đề đặt ra là tương quan kích thước các ion có ảnh hưởng như thế nào đến cách sắp xếp đó ? Nếu bán kính của ion X^- không lớn hơn nhiều so với bán kính của ion M^+, các ion X^- có thể tiếp xúc với ion M^+ nhưng không thể tiếp xúc với nhau được (Hình 61a). Ngược lại nếu bán kính của anion lớn hơn nhiều so với bán kính của cation, các anion có thể tiếp xúc với nhau nhưng không tiếp xúc với cation (Hình 61c). Vậy muốn anion X^- vừa tiếp xúc với anion X^- vừa tiếp xúc với cation M^+ thì kích thước của chúng phải ứng với một tỉ số thích hợp (Hình 61b). Bằng hình học chúng ta có thể xác định tỉ số giới hạn đó. Thật vậy, nhìn vào hình 61b ta có :



Hình 61-Tương quan về kích thước của cation và anion
a) trường hợp r_{X^-} không lớn hơn r_{M^+} lắm. b) trường hợp r_{X^-} lớn hơn r_{M^+} ; c) Trường hợp r_{X^-} lớn hơn r_{M^+} nhiều

$$BC = AB \cdot \cos 45^\circ$$

hoặc :

$$r_{X^-} = \frac{r_{M^+} + r_{X^-}}{\sqrt{2}}$$

Rút ra :

$$\frac{r_{M^+}}{r_{X^-}} = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$$

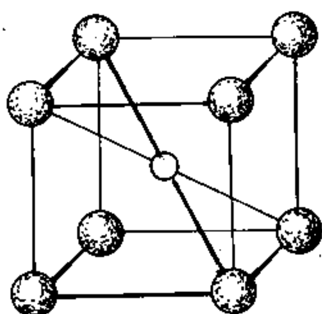
Tương tự như vậy người ta có thể tính các tỉ số giới hạn về bán kính các cation và anion ứng với các số phối trí khác nhau. Dưới đây là kết quả đã tính được về các tỉ số đó (bảng 22).

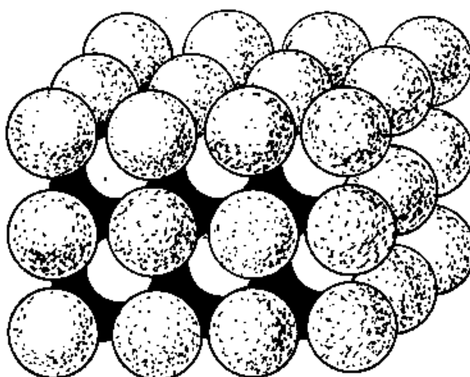
Bảng 22

Tỉ số giới hạn về bán kính

Hợp chất	Kiểu kiến trúc	Tỉ số bán kính
MX	Xesi clorua	> 0,732
	Natri clorua	0,414 - 0,732
M_2X hay MX_2	Canxi florua (florit)	> 0,732
	Rutin (titan đioxit)	0,414 - 0,732

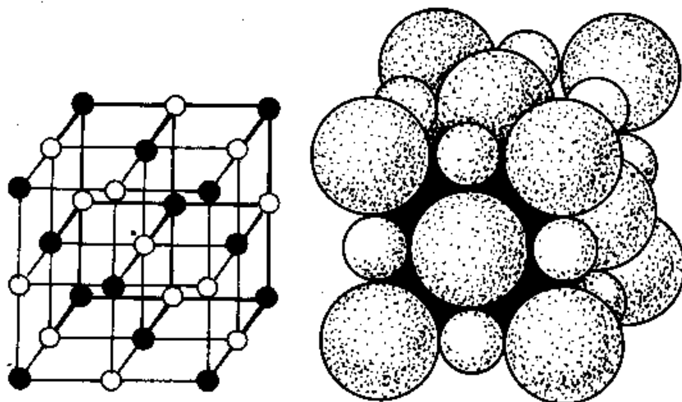
Trước hết ta xét các kiểu kiến trúc của các hợp chất ion MX. Mạng lưới ion đơn giản nhất là *mạng lưới kiểu* CsCl. Muối CsCl tinh thể có mạng lưới lập phương tâm khối, các ion nằm tại các đỉnh và tâm của hình lập phương. Số phối trí của mỗi ion trong kiến trúc đó là 8 : mỗi ion Cs^+ được 8 ion Cl^- bao quanh (Hình 62) và mỗi ion Cl^- cũng được 8 ion Cs^+ bao quanh. Các hợp chất CsBr, CsI và các hợp chất tương ứng của tali và amoni có kiến trúc tinh thể kiểu CsCl.



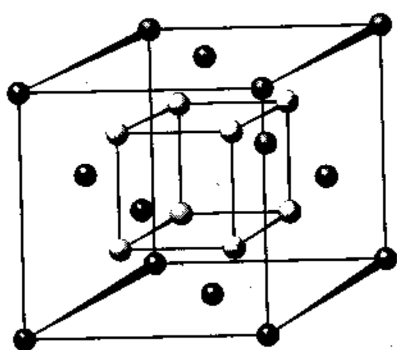


Hình 62-Kiến trúc tinh thể của CsCl. Cầu sáng là ion Cs^+, cầu tối là ion Cl^-

Kiểu kiến trúc tinh thể phổ biến nhất đối với các hợp chất ion MX là kiểu *mạng lưới NaCl*. Muối NaCl kết tinh dưới dạng lập phương (Hình 63), các ion nằm tại các đỉnh và tâm của các mặt của hình lập phương. Số phối trí của mỗi ion trong kiến trúc đó là 6 : mỗi ion Na^+ được 6 ion Cl^- bao quanh, mỗi ion Cl^- được 6 ion Na^+ bao quanh và đều theo kiểu bát diện. Hầu hết các muối halogen của kim loại kiềm, amoni đều có kiến trúc



Hình 63-Mạng lưới tinh thể của NaCl
Cầu sáng là ion Na^+, cầu tối là ion Cl^-

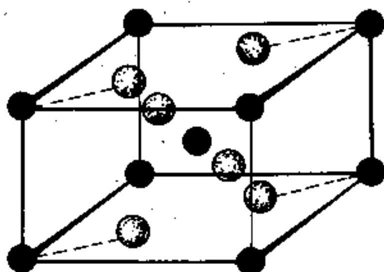


Hình 64-Kiến trúc tinh thể của florit
Cầu sáng là ion F^-
Cầu tối là ion Ca^{2+}

tinh thể kiểu NaCl. Oxit và sunfua của các kim loại hóa trị hai cũng thuộc kiểu kiến trúc này.

Các hợp chất MX_2 thường có kiến trúc kiểu florit (CaF_2) hay kiểu rutin (TiO_2), trong đó kiểu rutin là phổ biến hơn.

Mạng lưới florit cũng là mạng lưới lập phương. Ion Ca^{2+} có số phối trí 8, nghĩa là bao quanh ion Ca^{2+} có 8 ion F^- còn ion F^- có số phối trí 4, nghĩa là bao quanh ion F^- có 4 ion Ca^{2+} theo kiểu hình tứ diện (Hình 64). Các đioxit như ThO_2, UO_2 và các florua như CdF_2, HgF_2, PbF_2 có kiến trúc kiểu florit. Còn các hợp chất như Cu_2S, Cu_2Se, Li_2O, Na_2S, Ag_2S có kiến trúc tinh thể *kiểu florit ngược*. Kiểu mạng lưới này tương tự mạng lưới của florit nhưng vị trí của cation và anion được xếp ngược lại : các cation chiếm vị trí của F^- còn anion chiếm vị trí của Ca^{2+} trong florit. Chính vì vậy kiểu mạng lưới này được gọi là kiểu kiến trúc florit ngược.



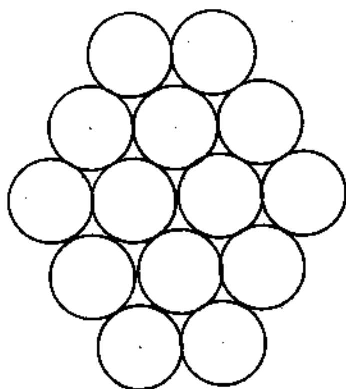
Hình 65-Kiến trúc tinh thể của rutin
Cầu sáng là nguyên tử O
Cầu tối là nguyên tử Ti

Tinh thể rutin thuộc hệ tứ phương. Trong mạng lưới tinh thể rutin (Hình 65) mỗi ion Ti^{4+} được 6 ion O^{2-} bao quanh theo kiểu hình bát diện đều và bao quanh mỗi ion O^{2-} là 3 ion Ti^{4+} theo kiểu tam giác đều và cùng nằm trên một mặt phẳng. Như vậy, ion Ti^{4+} có số phối trí 6 và ion O^{2-} có số phối trí 3. Caxiterit (SnO_2) piroluzit (MnO_2) và các hợp chất ZrF_2, FeF_2, VO_2, RuO_2, MoO_2 có *kiến trúc kiểu rutin.*

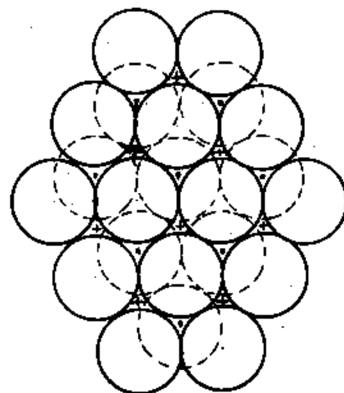
Mạng lưới kim loại. Các kim loại có mạng lưới tinh thể kiểu kim loại. Tại các mắt của mạng lưới là những hạt nhân của nguyên tử kim loại. Những hạt nhân này ở cách nhau những khoảng cách mà nguyên tử của chúng tiếp xúc với nhau. Trong một thể tích nào đó có thể sắp xếp sít sao nhất bao nhiêu quả cầu có bán kính bằng bán kính của nguyên tử kim loại thì trong cùng thể tích đó của kim loại có thể sắp xếp bấy nhiêu nguyên tử kim loại. Đó là nguyên tắc sắp xếp thống nhất của các nguyên tử kim loại trong mạng lưới tinh thể và được gọi là cách gói ghém sít sao nhất của các nguyên tử kim loại. Hai cách gói ghém sít sao nhất của các nguyên tử kim loại là cách gói ghém lập phương và cách gói ghém lục phương.

Để hình dung các cách sắp xếp đó ta lấy một lớp hạt cầu. Các hạt cầu trong lớp đó được sắp xếp sít sao nhất khi bao quanh mỗi hạt cầu có sáu hạt cầu khác tiếp xúc với nó và với nhau (Hình 66). Nếu xếp các hạt cầu khác vào trên và dưới lớp đó thì cách sắp xếp sít sao nhất là xếp các hạt cầu vào những chỗ lõm nằm giữa các hạt cầu của lớp ban đầu. Những hạt cầu xếp vào lớp dưới được vẽ trên hình bằng các đường chấm và tâm của chúng là những điểm đen (Hình 67). Nhìn vào hình vẽ ta thấy còn lại một nửa chỗ lõm ở phía dưới lớp cầu ban đầu chưa được xếp các hạt cầu vào, những chỗ đó được đánh dấu cộng.

Khi xếp các hạt cầu vào lớp nằm trên lớp cầu ban đầu thì có hai cách : xếp vào những chỗ lõm có dấu chấm đen và xếp vào những chỗ lõm có dấu cộng. Trường hợp thứ nhất là *cách gói ghém lục phương sít sao nhất* (Hình 68a) và trường hợp thứ hai là *cách gói ghém lập phương tâm diện sít sao nhất* (hình 68b). Trong hai trường hợp, mức độ các hạt cầu chiếm

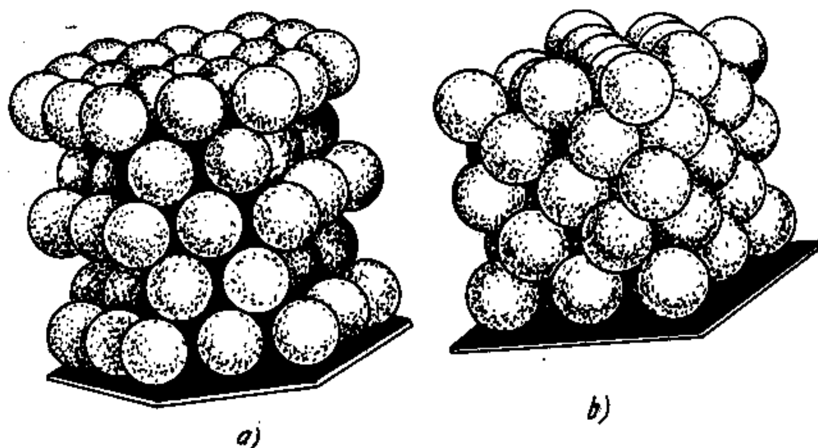


Hình 66-Cách sắp xếp sít sao của các hạt cầu trên mặt phẳng



Hình 67-Cách gói ghém sít sao của hai lớp hạt cầu

không gian là như nhau và là 74,05%, số phối trí các hạt cầu đều bằng 12. Các kim loại như đồng, bạc, chì, platin, palađi, có mạng lưới lập phương sít sao nhất. Còn các kim loại nhóm IIIA của bảng tuần hoàn, magie, kẽm có mạng lưới lục phương sít sao nhất. Một số kim loại khác như các kim loại kiềm, sắt (Feα), crom (Crα), vonfram có mạng lưới lập phương tâm khối. Dưới đây là kiểu kiến trúc tinh thể của các kim loại khác nhau (bảng 23).



Hình 68-Cách gói ghém sít sao của hai lớp hạt cầu a) lục phương, b) lập phương

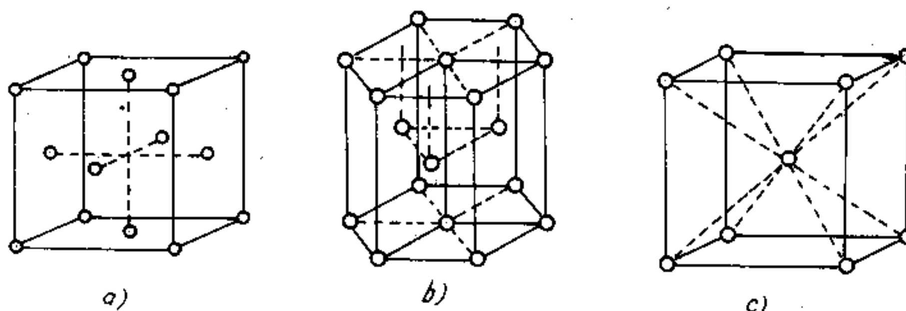
Bảng 23

Kiến trúc tinh thể của các kim loại

Li 3	Be 2										
K 3	Ca 1,2	Sc 1,2	Ti 2,3	V 3	Cr 3	Mn -	Fe 1,3	Co 1,2	Ni 1,2	Cu 1	Zn 2
Rb 3	Sr 1	Y 2	Zr 2,3	Nb 3	Mo 2,3	Te 2	Ru 1,2	Rh 1	Pd 1	Ag 1	Cd 2
Cs 3	Ba 3	La 1,2	Hf 2,3	Ta 3	W 3	Re 2	Os 1,2	Ir 1	Pt 1	Au 1	Hg -

Số 1 chỉ mạng lưới lập phương tâm diện.
Số 2 chỉ mạng lưới lục phương.
Số 3 chỉ mạng lưới lập phương tâm khối.

Hình 69 trình bày mạng lưới tinh thể của đồng, magie và vonfram. Đồng có mạng lưới lập phương tâm diện, magie có mạng lưới lục phương, vonfram có mạng lưới lập phương tâm khối.



Hình 69-Các mạng lưới tinh thể của kim loại
a) đồng ; b) magie ; c) vonfram

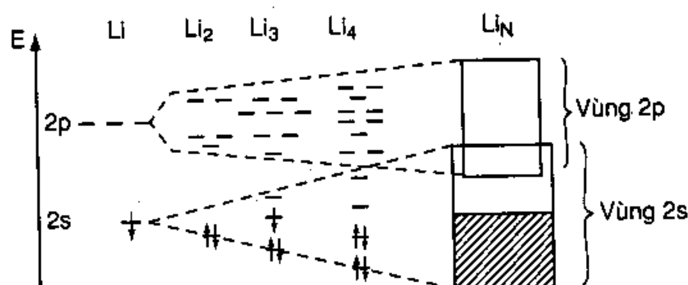
Các kim loại có những tính chất lí học chung như ánh kim, đàn hồi, dẫn điện và dẫn nhiệt tốt v.v...mà tinh thể của nguyên tố không-kim-loại không có. Điều đó cho ta thấy trong mạng lưới kim loại, liên kết giữa các nguyên tử phải là một kiểu liên kết riêng. Liên kết đó không thể là lực Van de Van vì năng lượng của nó lớn hơn nhiều so với lực Van de Van, cũng không thể là liên kết ion vì trong một tinh thể các nguyên tử kim loại đều giống nhau và cũng không phải là liên kết cộng hóa trị vì, như đã biết, mỗi nguyên tử kim loại trong mạng lưới liên kết với 8 hay 12 nguyên tử khác mà số electron hóa trị thì có hạn cho nên không đủ để tạo thành nhiều liên kết cộng hóa trị như vậy. Kiểu liên kết riêng đó được gọi là *liên kết kim loại*.

Liên kết kim loại

Thuyết liên kết kim loại đầu tiên cho rằng mạng lưới kim loại gồm có các ion dương kim loại và các electron hóa trị chuyển động tự do trong toàn mạng lưới. Những electron này ở trong tinh thể kim loại có thể được coi như những phân tử khí ở trong một thể tích nào đó. Thuyết "khí electron" dễ dàng giải thích một cách định tính những tính chất vật lí chung trên đây của kim loại, nhưng gặp khó khăn khi giải thích chi tiết hơn các tính chất. Một trong những khó khăn quan trọng đó là nhiệt dung nguyên tử của kim loại. Nếu electron tự do trong kim loại giống với chất khí thì nhiệt dung nguyên tử tính được phải là $\sim 38 J/mol$, trong khi đó theo quy tắc Đuylông Pơti, nhiệt dung nguyên tử của kim loại là $\sim 26 J/mol$. Như vậy electron thực tế không có vai trò trong nhiệt dung nguyên tử của kim loại. Điều này mâu thuẫn với thuyết" khí electron".

Khó khăn trên có thể vượt qua khi vận dụng cơ học lượng tử vào giải thích bản chất của liên kết kim loại. Thuyết MO coi kim loại như một hệ nhiều nhân mà trạng thái của electron trong đó giống như trạng thái của electron trong phân tử. Cũng như trường hợp của phân tử, theo phương pháp LCAO-MO tất cả các electron không phải là hóa trị của nguyên tử kim loại vẫn ở trong trường hạt nhân riêng của nguyên tử, còn các electron hóa trị ở trong trường chung của tất cả các hạt nhân nguyên tử kim loại và trạng thái của electron được mô tả bằng obitan phân tử. Khác với trong trường hợp phân tử, những obitan phân tử trong kim loại thuộc về rất nhiều nguyên tử, nghĩa là trải ra khắp tinh thể kim loại, nên gọi là *obitan phân tử không định chỗ*.

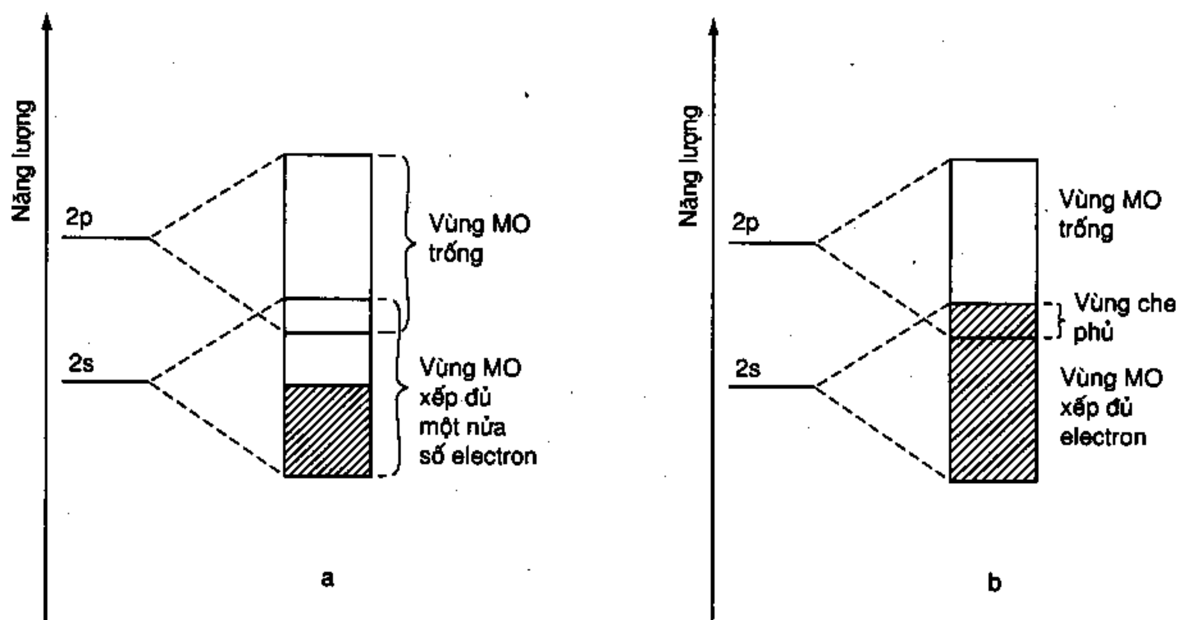
Chúng ta biết hai obitan nguyên tử như nhau tổ hợp nên hai obitan phân tử khác nhau, ba obitan nguyên tử tổ hợp nên ba obitan phân tử và một số rất lớn N obitan nguyên tử của kim loại tổ hợp nên N obitan phân tử không định chỗ. Ngay với những obitan nguyên tử có năng lượng như nhau, các obitan phân tử được tạo nên cũng có năng lượng khác nhau, nghĩa là N obitan nguyên tử giống nhau về năng lượng, khi tổ hợp với nhau tách thành N mức năng lượng khác nhau. Số obitan nguyên tử càng có nhiều, mức năng lượng của các obitan phân tử ở cạnh nhau càng gần nhau và cuối cùng chập lại thành một vùng năng lượng các obitan phân tử.



Hình 70-Sự tạo thành các vùng năng lượng 2s và 2p

Những obitan hóa trị s, p, d của nguyên tử kim loại với năng lượng khác nhau sẽ tạo nên những vùng năng lượng s, p, d khác nhau của obitan phân tử không định chỗ. Hình 70 trình bày sự tạo thành các vùng năng lượng các obitan phân tử 2s và 2p từ các obitan nguyên tử 2s và 2p. Trong nguyên tử có nhiều mức năng lượng khác nhau như 1s, 2s, 2p...Tương tự như vậy, trong chất rắn gồm vô số nguyên tử như nhau cũng có những vùng năng lượng khác nhau của các obitan phân tử không định chỗ. Những vùng năng lượng này có thể che phủ nhau hoặc cách nhau bởi một vùng không có obitan phân tử, gọi là *vùng cấm*. Lí thuyết trên đây mô tả liên kết kim loại gọi là *thuyết vùng*.

Chất dẫn điện. Trước hết chúng ta xét kim loại Li, mỗi nguyên tử có một electron hóa trị 2s. N obitan nguyên tử 2s của N nguyên tử Li tạo nên N obitan phân tử không định chỗ. Theo nguyên lí Paoli, N electron hóa trị của Li chỉ xếp đủ một nửa số obitan phân tử, nửa dưới của vùng năng lượng 2s (nửa gạch xiên trên hình 70 và hình 71a). Trong vùng này electron chuyển động hỗn loạn làm cho giữa chúng và các ion dương kim loại nằm tại các mắt mạng lưới không có một ngăn cách rõ rệt. Vùng gồm những obitan phân tử đã xếp đủ electron được gọi là *vùng hóa trị*. Muốn cho kim loại Li chuyển được dòng điện, nghĩa là dẫn điện thì những electron ở trong vùng hóa trị phải được kích động và chuyển sang các obitan phân tử trống có năng lượng hơi cao hơn chút ít ở trong cùng một vùng obitan phân tử 2s. Điều đó xẩy ra khi người ta mắc một điện áp vào hai điểm của tinh thể kim loại và kim loại Li dẫn điện tốt. Người ta gọi vùng gồm những obitan trống electron đó là *vùng dẫn* (Hình 71a).



Hình 71-Sự tạo thành các vùng năng lượng 2s và 2p
a) Trong kim loại liti ; b) Trong kim loại berili

Đến kim loại Be, mỗi nguyên tử có hai electron hóa trị 2s. Vùng gồm những obitan phân tử 2s đã xếp đủ electron, nghĩa là vùng hóa trị (vùng gạch xiên trên Hình 71b). Berili cũng là kim loại dẫn điện tốt. Như vậy vùng các obitan phân tử 2s xếp đủ electron và vùng các obitan phân tử 2p trống electron (vùng dẫn) tạo nên bởi các obitan nguyên tử 2p trống phải che phủ nhau một phần. Hai vùng obitan phân tử 2s và 2p đó che phủ nhau là vì năng lượng các obitan 2s và 2p trong nguyên tử Be không khác nhau mấy. Khi mắc một điện áp vào hai điểm của tinh thể Be, electron ở vùng hóa trị 2s dễ được kích động chuyển sang những obitan phân tử 2p trống có năng lượng cao hơn chút ít và berili dẫn điện.

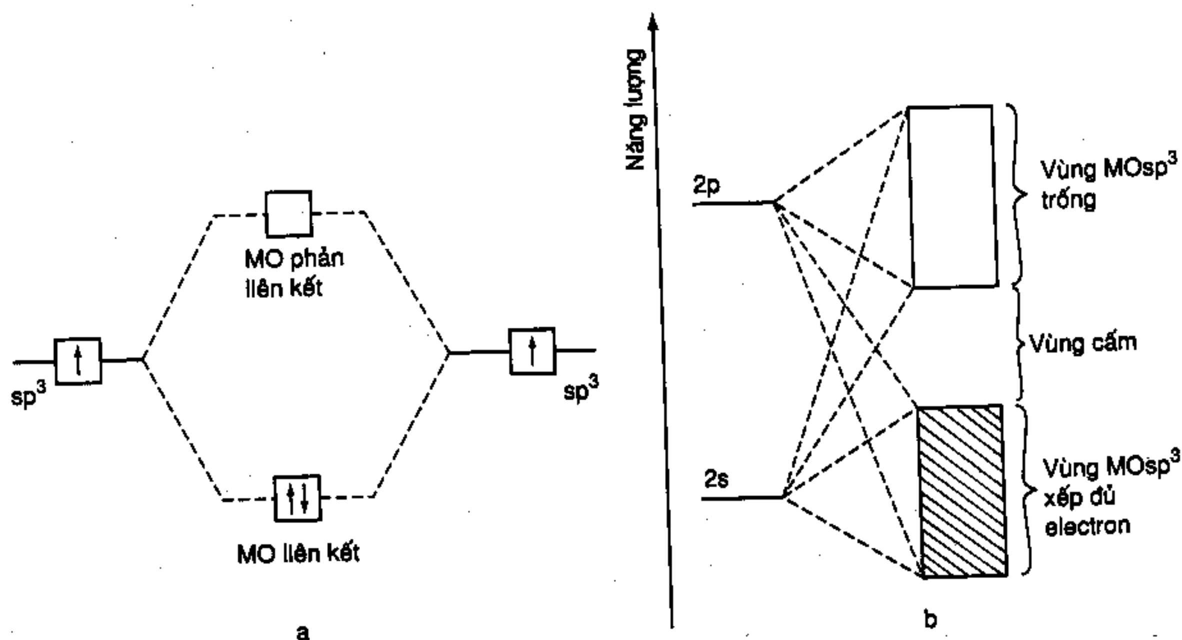
Như vậy để giải thích tính dẫn điện của kim loại theo thuyết vùng ta cần phải kể đến sự tham gia của toàn thể obitan nguyên tử trong kim loại vào việc tạo thành những obitan phân tử không định chỗ họp thành những vùng năng lượng gần nhau. Khả năng

dẫn điện của electron trong kim loại bị hạn chế bởi va chạm của chúng với các ion dương kim loại nằm tại các mắt mạng lưới tinh thể. Khi nhiệt độ tăng, chuyển động của các ion dương tại các mắt mạng lưới tăng lên, tần số va chạm với electron tăng lên nên độ dẫn điện của kim loại giảm xuống.

Khả năng của electron chuyển động tự do trong tinh thể kim loại và mang năng lượng từ phần nóng sang phần nguội hơn của tinh thể là nguyên nhân của *tính dẫn nhiệt tốt* của kim loại. Như vậy tính dẫn điện và dẫn nhiệt của kim loại là gây nên bởi chuyển động tự do của electron ở trong vùng dẫn của kim loại. Chính vì vậy đa số kim loại đã dẫn điện tốt cũng dẫn nhiệt tốt. Ví dụ như những kim loại dẫn điện tốt nhất là bạc và đồng cũng dẫn nhiệt tốt nhất.

Sự có mặt electron tự do trong tinh thể kim loại giải thích một tính chất cơ học rất quan trọng của kim loại là dễ rèn, dễ dát mỏng và dễ kéo sợi, gọi chung là tính dẻo. Khi chịu một tác dụng cơ học bên ngoài, kim loại bị biến dạng, những nguyên tử của mạng lưới tinh thể có thể dời chỗ khỏi nhau theo những lớp tinh thể. Sự dời chỗ đó không đưa đến những lực đẩy mạnh giữa các ion dương kim loại vì những electron tự do trong tinh thể luôn luôn tạo màng ngăn cách giữa các ion dương đó. Vấn đề sẽ khác đi với tinh thể nguyên tử hay tinh thể ion. Tác dụng cơ học bên ngoài có thể làm đứt các liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử và tinh thể nguyên tử bị vỡ. Trong tinh thể ion lực liên kết giữa các ion là lực tĩnh điện và các electron hóa trị bị hút chặt vào các ion. Tác dụng cơ học bên ngoài làm dời chỗ các lớp ion của tinh thể gây nên lực đẩy rất mạnh giữa những ion cùng điện tích nên tinh thể không biến dạng mà vỡ ra.

Chất cách điện. Nếu kim loại là chất dẫn điện tốt thì các nguyên tố không - kim loại ở trạng thái rắn nói chung là chất cách điện. Vận dụng thuyết vùng ta cũng có thể giải thích tính cách điện của nguyên tố không - kim - loại.



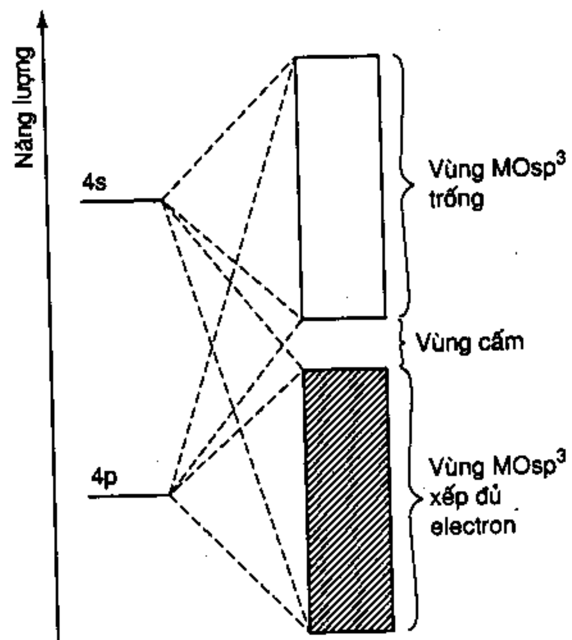
Hình 72- Sự tạo thành các vùng năng lượng trong kim cương
a) Sự tạo thành các MO sp^3 liên kết và phản liên kết. b) Các vùng năng lượng

Xét một ví dụ cụ thể là kim cương. Trong tinh thể kim cương, như đã biết, nguyên tử C ở trạng thái lai hóa sp^3, mỗi nguyên tử C liên kết với 4 nguyên tử C bao quanh bằng liên kết cộng hóa trị. Mỗi một liên kết đó được tạo nên nhờ sự che phủ của một obitan lai hóa sp^3 của nguyên tử C này với một obitan lai hóa sp^3 của nguyên tử C khác tạo nên một obitan phân tử liên kết và một obitan phân tử phản liên kết và cặp electron liên kết xếp vào obitan phân tử liên kết (Hình 72a).

Nếu tất cả những obitan lai hóa sp^3 của nguyên tử C trong tinh thể kim cương có thể tổ hợp được với nhau thì sẽ tạo nên hai vùng năng lượng các obitan phân tử không định chỗ (Hình 72b) : một vùng gồm những obitan phân tử liên kết sp^3 được xếp đủ electron (vùng hóa trị) và một vùng gồm những obitan phân tử phản liên kết sp^3 còn trống electron (vùng dẫn). Tính chất đặc trưng của chất cách điện là ở giữa vùng hóa trị và vùng dẫn có một vùng cấm đáng kể. Chất cách điện muốn trở thành dẫn điện cần được cung cấp một năng lượng lớn để kích động những electron ở vùng hóa trị vượt qua vùng cấm chuyển tới vùng dẫn có năng lượng cao hơn. Điều đó chỉ có thể xảy ra ở những nhiệt độ rất cao hoặc dưới những điện trường cực mạnh.

Chất bán dẫn. Giữa các kim loại, chất dẫn điện và các nguyên tố không-kim loại, chất cách điện, có những nguyên tố trung gian được gọi là nguyên tố nửa-kim loại (hoặc còn gọi là á kim). Đó là Si, Ge, As, Se, Sb và Te. Đơn chất của những nguyên tố này là *chất bán dẫn*.

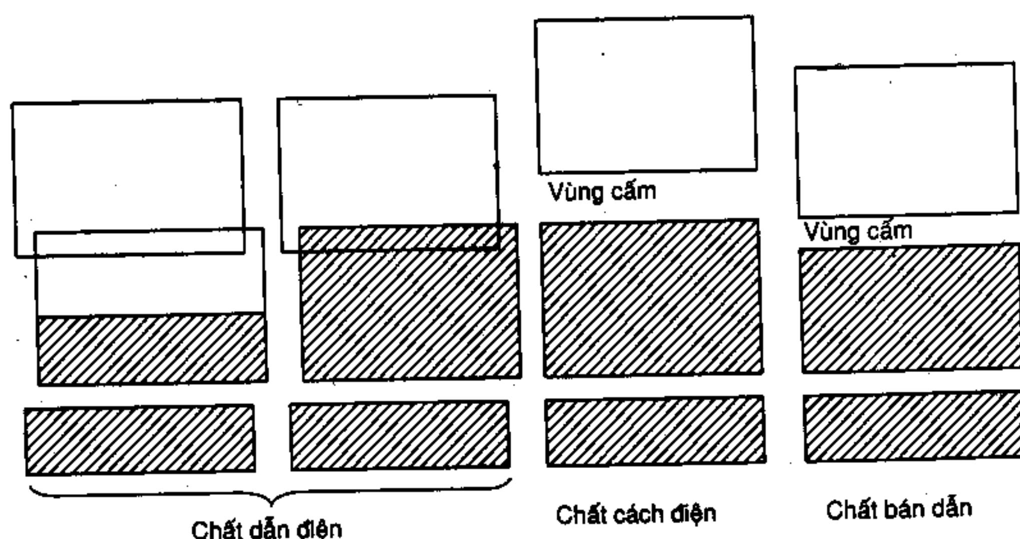
Ta xét một ví dụ điển hình là gecmani. Gecmani cũng như silic có mạng lưới tinh thể giống kim cương. Mỗi nguyên tử Ge cũng liên kết cộng hóa trị với 4 nguyên tử Ge bao quanh. Cũng như trong kim cương, nếu những obitan nguyên tử sp^3 của Ge có thể tổ hợp với nhau thì sẽ tạo nên một vùng hóa trị gồm những obitan phân tử liên kết sp^3 xếp đủ electron và một vùng dẫn gồm những obitan phân tử phản liên kết sp^3 còn trống. Nhưng điểm khác nhau ở đây là trong tinh thể gecmani, các vùng hóa trị và vùng dẫn đó nở rộng ra nên chỉ cách nhau một vùng cấm bé (Hình 73). Kết quả là gecmani có thể dẫn điện khi được cung cấp một năng lượng tương đối ít để kích động những electron ở vùng hóa trị vượt qua vùng cấm chuyển sang vùng dẫn. Vì vùng cấm ở đây bé hơn so với trong kim cương cho nên những điều kiện bình thường của nhiệt độ và điện trường hay ánh sáng cũng đủ cung cấp năng



Hình 73 - Sự tạo thành các vùng năng lượng trong gecmani

lượng để kích động electron chuyển sang vùng dẫn. Khi nhiệt độ tăng, số electron được kích động tăng lên, độ dẫn điện của chất bán dẫn tăng. Đây là chỗ khác với kim loại, độ dẫn điện của kim loại giảm xuống khi tăng nhiệt độ; ở nhiệt độ rất thấp, gần không độ tuyệt đối, các kim loại có tính siêu dẫn, nghĩa là không có điện trở.

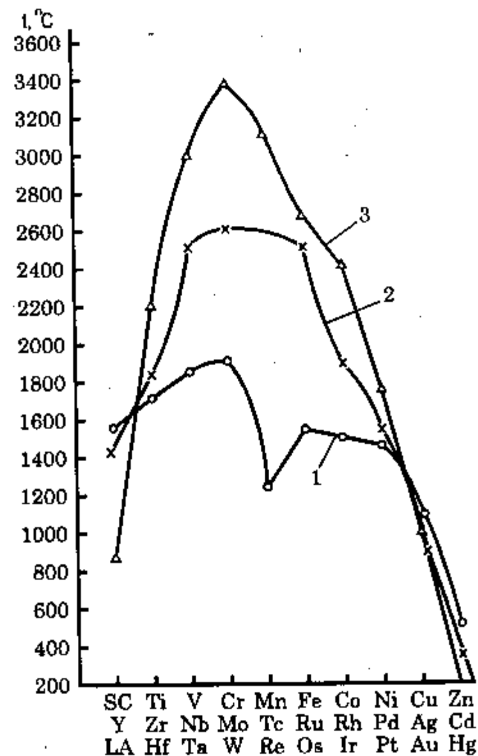
Nói chung chất trong đó có vùng cấm lớn hơn 3*eV* là chất cách điện và chất có vùng cấm bé hơn 3*eV* là chất bán dẫn. Tuy nhiên cần chú ý rằng không có một ranh giới rõ rệt giữa các kiểu kiến trúc khác nhau của các đơn chất rắn. Có thể nói trong mọi trường hợp đều có electron tự do. Kim loại, chất cách điện và chất bán dẫn chỉ khác nhau ở vị trí tương đối của các vùng năng lượng obitan phân tử đặc trưng của chất đó. Dưới đây là sơ đồ các vùng năng lượng trong chất dẫn điện, chất cách điện và chất bán dẫn :



Như vậy những electron của các MO có năng lượng cao hơn nằm ở phía trên vùng hóa trị trong kim loại rất dễ bị kích động bởi những tác dụng điện, nhiệt, quang để chuyển sang các MO trống có năng lượng hơi cao hơn chút ít nằm ở phía dưới của vùng dẫn là nguyên nhân của các tính dẫn điện, dẫn nhiệt, ánh kim... Những electron đó được gọi là *electron dẫn*. Số electron dẫn chỉ chiếm một phần trong tổng số electron hóa trị của kim loại, phần còn lại là những electron nằm trên các MO có năng lượng thấp hơn nằm ở phía dưới của vùng hóa trị và được coi như tạo thành *liên kết cộng hóa trị*. Trong kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ, số electron dẫn gần như tương đương với electron hóa trị, nghĩa là không có liên kết cộng hóa trị.

Trong kim loại chuyển tiếp số electron dẫn thường chỉ là 1 hoặc 2 electron trên một nguyên tử nghĩa là gần giống với kim loại kiềm và kiềm thổ nhưng có nhiều electron hóa trị hơn (s và d) nên có những liên kết cộng hóa trị. Số liên kết đó càng lớn, liên kết kim loại trong tinh thể càng bền. Đây là nguyên nhân làm cho kim loại chuyển tiếp có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt hóa hơi, độ cứng và tỉ khối lớn hơn kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ và kim loại không chuyển tiếp khác.

Để sáng tỏ hơn chúng ta xét sự biến đổi nhiệt độ nóng chảy trong ba dãy kim loại chuyển tiếp (Hình 74). Nhiệt độ nóng chảy tăng lên dần từ đầu dãy và cực đại ở các nguyên tố nhóm VIB (Cr, Mo và W) rồi sau đó giảm xuống. Cực đại về nhiệt độ nóng chảy của Cr, Mo và W được giải thích bằng cực đại của số electron độc thân (d^5) ở các nguyên tử kim loại đó, nghĩa là bằng cực đại của số liên kết cộng hóa trị được tạo nên trong tinh thể kim loại.



Hình 74- Sự biến đổi nhiệt độ nóng chảy của kim loại chuyển tiếp.

1.Dãy thứ nhất ; 2.Dãy thứ hai ; 3.Dãy thứ ba

Nhiệt hóa hơi, độ cứng và tỉ khối lớn của kim loại chuyển tiếp cũng được giải thích tương tự như vậy. Tất nhiên ngoài số electron tạo thành liên kết cần kể đến những yếu tố khác nữa như bán kính nguyên tử , điện tích hạt nhân và kiểu mạng lưới kim loại. Ví dụ như trong dãy kim loại chuyển tiếp thứ nhất, Mn có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn Cr cũng như thấp hơn Fe ; ngoại lệ này được giải thích bởi yếu tố bán kính lớn hơn của Mn (1,30 Å so với Cr (1,25 Å) và Fe (1,26 Å).

Năng lượng mạng lưới của tinh thể ion

Trong nhiều hợp chất vô cơ, liên kết giữa các nguyên tử là gần với liên kết ion cho nên trong các kiểu mạng lưới tinh thể đã xét trên đây, kiểu mạng lưới ion được chú ý đặc biệt trong hóa học vô cơ. Một vấn đề có ý nghĩa lớn là năng lượng của mạng lưới đó.

Năng lượng mạng lưới của một tinh thể là năng lượng cần thiết để tách những hạt ở trong tinh thể đó ra cách xa nhau những khoảng vô cực. Trong trường hợp tinh thể ion, các hạt đó là ion dương và ion âm. Năng lượng mạng lưới thường được tính bằng *kcal/mol* hay *kJ/mol*.

Mặc dù đại lượng năng lượng mạng lưới phần lớn ứng với quá trình không thể thực hiện được trong thực tế, nhưng vì nó quyết định độ bền của tinh thể, độ tan và nhiều tính chất khác nữa của chất cho nên được sử dụng rất rộng rãi.

Năng lượng mạng lưới có thể xác định từ các dữ kiện thực nghiệm và từ tính toán bằng lí thuyết. Trước hết chúng ta xét cách tính năng lượng mạng lưới của tinh thể ion theo lí thuyết.

Phương trình tính năng lượng mạng lưới được Boocnơ đưa ra lần đầu tiên có dạng:

$$U_0 = a\frac{Z_1Z_2Ne^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Phương trình này giống với phương trình cũng của Boocnơ để tính năng lượng của phân tử ion (xem liên kết ion) nhưng ở đây có thêm hai đại lượng N và a. N là số Avôgađrô vì năng lượng được tính đối với một mol chất. Đại lượng a được gọi là hệ số Mađơlung (Madelung). Trong phân tử, mỗi ion chỉ tương tác với một số lớn ion dương và ion âm, ở những khoảng cách khác nhau. Hệ số a được đưa vào để kể đến các tương tác đó. Hệ số này chỉ phụ thuộc vào kiểu kiến trúc của tinh thể và đã tính được như sau:

Đối với mạng lưới kiểu CsCl, a = 1,763 ;

đối với mạng lưới kiểu NaCl, a = 1,7475 ;

đối với mạng lưới kiểu CaF_2 , a = 2,520 ;

đối với mạng lưới kiểu TiO_2 , a = 2,408.

Nếu bỏ qua sự biến đổi tương đối nhỏ của r_o, khi chuyển phân tử khí thành tinh thể, có thể nói rằng năng lượng tạo thành tinh thể từ các ion lớn gấp a lần năng lượng tạo thành của một số tương ứng các phân tử ion. Hệ số Mađơlung a lớn hơn đơn vị nên có thể nói quá trình tạo thành tinh thể từ phân tử ion phát ra nhiều năng lượng và ngược lại, quá trình biến tinh thể thành khí (gồm phân tử) tức là quá trình thăng hoa, cần tiêu nhiều năng lượng. Bởi vậy tinh thể ion có nhiệt độ nóng chảy cao và nhiệt thăng hoa lớn.

Hệ số đẩy Boocnơ n có thể tính được bằng lí thuyết hoặc tính từ các dữ kiện thực nghiệm về độ bị nén k của chất theo công thức :

$$k = \frac{18r_o^4}{ae^2(n-1)}$$

Những kết quả tính n từ thực nghiệm khá phù hợp với lí thuyết. Tuy nhiên cần chú ý rằng trong phương trình Boocnơ, nếu n biến đổi một đơn vị, năng lượng mạng lưới chỉ sai lệch khoảng 1-2% thôi.

Năng lượng mạng lưới tính được theo phương trình Boocnơ là hoàn toàn thỏa đáng nhưng còn có thể cải tiến tốt hơn nữa nếu chú ý thêm lực đẩy giữa các electron, lực Van de Van giữa các ion và năng lượng của ion ở không độ tuyệt đối.

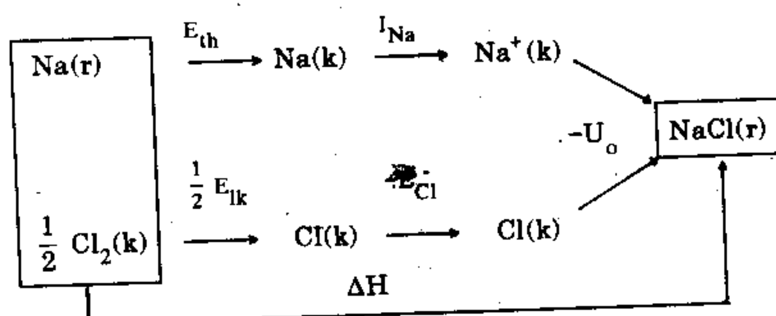
Capustinski (Kapustinskii) đưa ra một phương trình có tính chất kinh nghiệm nhưng cho kết quả không kém chính xác hơn phương trình Boocnơ. Capustinski nhận xét rằng hệ số Mađơlung gần như tỉ lệ với số nguyên tử trong phân tử của các chất khác nhau. Ông cũng giả thiết rằng đối với tất cả các hợp chất, hệ số đẩy n là như nhau và ông thay khoảng cách r_o giữa các ion bằng tổng bán kính của cation và anion. Phương trình Capustinski có dạng :

$$U_o = 256,1\ \frac{Z_C Z_A \Sigma n}{r_C + r_A}$$

trong đó Σn là số ion có trong một phân tử muối (ví dụ trong $CaCl_2$, Σn = 3). Z_C và Z_A là hóa trị của cation và anion, r_C và r_A là bán kính của cation và anion. U_o tính bằng *kal/mol* hay *kJ/mol* .

Việc xác định trực tiếp năng lượng mạng lưới bằng thực nghiệm là rất khó khăn và chỉ làm được đối với một vài trường hợp. Tuy nhiên năng lượng mạng lưới có thể xác định được từ các dữ kiện thực nghiệm nhờ sơ đồ nhiệt hóa học gọi là *chu trình*

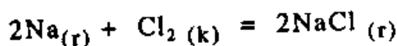
Habe-Boocnơ (F. Haber, 1868 - 1934, giải thưởng Nobel về Hóa học năm 1918). Chúng ta lấy ví dụ muối natri clorua để phân tích chu trình đó.



Trong chu trình này, chúng ta hình dung hai cách đi từ natri kim loại và clo khí đến natri clorua tinh thể :

Cách thứ nhất bao gồm sự biến natri và clo thành các ion Na^+ và Cl^- và sự tạo thành muối rắn từ các ion đó. Theo định nghĩa của năng lượng mạng lưới, khi tạo thành NaCl rắn từ các ion khí, năng lượng thoát ra phải bằng giá trị tuyệt đối của U_o. Để có được ion Na^+, cần biến natri kim loại thành hơi gồm các nguyên tử, rồi biến nguyên tử Na thành Na^+. Quá trình hóa hơi tiêu thụ một năng lượng gọi là nhiệt thăng hoa E_{th} và quá trình ion hóa tiêu thụ một năng lượng là năng lượng ion hóa I_{Na}. Để có được ion Cl^- trước tiên cần làm đứt liên kết trong phân tử Cl_2, rồi kết hợp một electron đã tách ra từ nguyên tử Na vào nguyên tử Cl. Quá trình làm đứt liên kết tiêu thụ một năng lượng tính cho một nguyên tử Cl là một nửa năng lượng liên kết E_{lk}. Quá trình kết hợp thêm một electron phát ra một năng lượng là ái lực electron E_{Cl} của clo.

Cách đi thứ hai là trực tiếp từ clo và natri đến thẳng NaCl rắn. Nhiệt của quá trình này có thể đo được và là nhiệt ΔH của phản ứng :



$$2Na_{(r)} + Cl_{2\,(k)} = 2NaCl_{\,(r)}$$

Theo định luật nhiệt hóa học mà chúng ta sẽ xét sau (chương VI) năng lượng tổng cộng của các quá trình xảy ra trong cách đi thứ nhất bằng năng lượng của quá trình xảy ra trong cách đi thứ hai.

Ta có : $$\Delta H = E_{th} + I_{Na} + \frac{1}{2} E_{1k} - E_{Cl} - U_o$$

Từ đó rút ra : $$U_o = -\Delta H + E_{th} + I_{Na} + \frac{1}{2} E_{1k} - E_{Cl}$$

Tất cả những đại lượng ở vế bên phải của hệ thức đều có thể đo được vì vậy có thể tính được U_o.

Năng lượng mạng lưới của các halogenua kim loại kiềm tính theo chu trình Habe-Boocnơ chỉ chênh lệch khoảng vài phần trăm so với kết quả tính toán lí thuyết.

Dưới đây so sánh các giá trị năng lượng mạng lưới tính theo phương trình Boocnơ, phương trình Capustinski và chu trình Habe-Boocnơ (Bảng 24).

Bảng 24

Năng lượng mạng lưới U_0 (*kJ/mol*) của halogenua kim loại kiềm

Hợp chất	Phương trình Boocnơ	Phương trình Capustinski	Chu trình Habe-Boocnơ	Hợp chất	Phương trình Boocnơ	Phương trình Capustinski	Chu trình Habe-Boocnơ
LiF	999	961	1008	NaBr	713	727	735
LiCl	803	811	828	NaI	667	680	688
LiBr	760	773	788	KF	791	796	800
LiI	708	719	733	KCl	682	687	697
NaF	894	893	903	KBr	654	660	672
NaCl	449	765	772	KI	618	620	631

Thật ra lúc đầu người ta không dùng chu trình Habe-Boocnơ để tính năng lượng mạng lưới mà dùng để xác định ái lực electron, trong đó năng lượng mạng lưới được tính lí thuyết theo phương trình Boocnơ. Về sau, khi đã tìm được những phương pháp thực nghiệm để xác định ái lực electron, người ta nhận thấy giá trị của ái lực electron, tính từ giá trị tính lí thuyết của năng lượng mạng lưới là tương đối gần với giá trị thực nghiệm. Điều đó cho thấy những phương pháp xác định năng lượng mạng lưới là đúng đắn. Những sai lệch về các giá trị năng lượng mạng lưới của các halogenua kim loại kiềm (Bảng 22) được giải thích bằng sự có mặt một phần cộng hóa trị trong liên kết giữa các ion trong hợp chất.

Những trạng thái tập hợp trung gian

Ngoài những trạng thái tập hợp như khí, lỏng và rắn đã xét, các chất còn có thể tồn tại ở những trạng thái trung gian như tinh thể lỏng, platma...

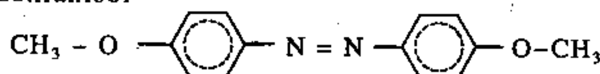
Tinh thể - lỏng. Có nhiều chất khi đun nóng không chuyển thẳng từ trạng thái tinh thể sang trạng thái lỏng mà chuyển qua một trạng thái trung gian. Trạng thái trung gian vừa giống trạng thái lỏng vừa giống trạng thái tinh thể nên được gọi là *tinh thể lỏng*. Tinh thể lỏng có thể tạo thành giọt, có hình dạng của bình đựng và có độ linh động cao. Giọt của những chất lỏng thông thường là hình cầu còn giọt tinh thể lỏng hơi dài hơn. Những giọt tinh thể lỏng cũng có thể chập lại với nhau. Đó là những tính chất đặc trưng cho trạng thái lỏng của các chất. Mặt khác tinh thể lỏng có tính dị hướng về quang, điện và từ, một tính chất đặc trưng của tinh thể. Đặc tính này phản ánh một trật tự sắp xếp các phân tử trong kiến trúc của tinh thể lỏng. Như vậy trạng thái tinh thể lỏng là một trạng thái trung gian giữa trạng thái tinh thể và trạng thái lỏng. Có tất cả những biểu hiện của một trạng thái tập hợp nên đôi khi tinh thể lỏng được coi là một trạng thái ngưng tụ thứ ba của chất. Việc chuyển từ trạng thái tinh thể sang tinh thể lỏng đòi hỏi một lượng nhiệt lớn hơn nhiều so với việc chuyển tinh thể lỏng sang trạng thái lỏng. Lượng nhiệt cần để chuyển tinh thể lỏng sang lỏng thường bằng phần mười nhiệt nóng chảy của chất.

Hiện nay người ta biết được hàng ngàn chất có thể điều chế được ở trạng thái tinh thể lỏng, phần rất lớn là những hợp chất hữu cơ, trong đó có các polime nóng chảy. Những tế bào sống cũng ở trạng thái tinh thể lỏng. Tinh thể lỏng đã được tìm ra từ năm

1889. Những hợp chất đầu tiên điều chế được ở trạng thái tinh thể lỏng là colesterin benzoat, paraoxifenetol, paraazoxianisol.

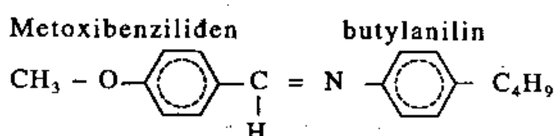
Trạng thái tinh thể lỏng của một chất thể hiện ở trong một khoảng nhiệt độ xác định, ở dưới khoảng nhiệt độ đó chất giống tinh thể và ở trên, giống chất lỏng.

Ví dụ : paraazoxianisol



thể hiện trạng thái tinh thể lỏng ở khoảng nhiệt độ 117-135°C.

Metoxibenziliden butylanilin



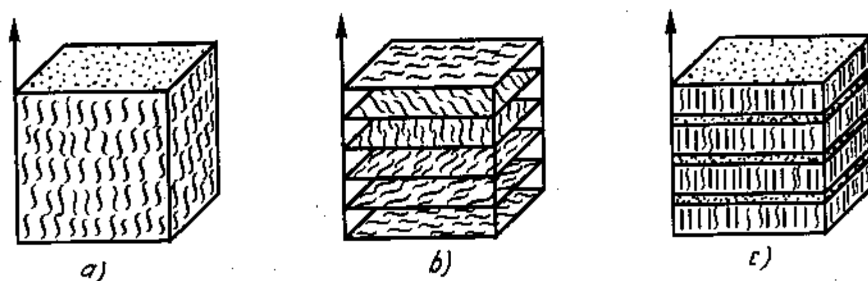
thể hiện trạng thái tinh thể lỏng ở khoảng nhiệt độ 20-43°C .

Tùy theo mức độ sắp xếp có trật tự của các phân tử, người ta chia tinh thể lỏng làm ba loại :

Đơn giản nhất là *tinh thể lỏng loại nematic* (tiếng Hi lạp nematos là dạng sợi). Trong tinh thể loại nematic, những phân tử định hướng song song với nhau dọc theo trục dài của phân tử (Hình 75a). Các phân tử có thể di chuyển tịnh tiến theo ba trục của tọa độ nhưng vẫn giữ vị trí song song của các trục dài của phân tử nên có tính dị hướng rất lớn về quang học. Paraazoxianisol và metoxibenziliden butylanilin thuộc loại nematic.

Trong *tinh thể lỏng loại colesteric* (tên gọi này xuất phát từ tên của một trong những tinh thể lỏng đầu tiên phát hiện được là este của colesterin). Các phân tử không định hướng trong toàn thể tích của tinh thể lỏng như trong loại nematic mà chỉ định hướng trong những mặt phẳng của tinh thể lỏng (Hình 75b). Phương của các trục phân tử định hướng ở hai lớp cạnh nhau làm với nhau một góc bé (0,5°C) cho nên khi đi từ lớp phân tử này sang lớp phân tử khác, các phân tử xoay chuyển theo đường trôn ốc. Khi di chuyển trong lớp, các phân tử vẫn giữ tương quan định hướng với nhau. Những hợp chất của colesterin và một số steroit thuộc tinh thể lỏng loại này.

Trong *tinh thể lỏng loại smetic* (tiếng Hi lạp smetos là giống với xà phòng), các phân tử định hướng song song với nhau trong toàn thể tích tinh thể lỏng nhưng các phân tử họp với nhau thành lớp có bề dày vào cỡ chiều dài của phân tử (Hình 75c). Trong mỗi lớp, trục dài của các phân tử song song với nhau.



Hình 75- Cấu tạo của tinh thể lỏng
a) loại nematic. b) loại colesteric. c) loại smetic

Những tinh thể lỏng loại smetic đều nhớt, kích thước của các phân tử ở trong đó là vào cỡ 20 Å. Dung dịch trong nước của các axit béo hữu cơ là tinh thể lỏng loại smetic.

Do năng lượng tương tác bé giữa các phân tử với nhau, tinh thể lỏng rất dễ biến đổi kiến trúc dưới tác dụng của điện trường, từ trường, ánh sáng, áp suất và nhiệt độ. Thời gian đáp lại những tác dụng bên ngoài đó là vào khoảng 1.10^{-4} giây. Bởi vậy những năm gần đây tinh thể lỏng được sử dụng rộng rãi trong các ngành khoa học và kĩ thuật khác nhau. Tính chất quang học của tinh thể lỏng phụ thuộc rất mạnh vào những biến đổi nhỏ của bất kì điều kiện bên ngoài nào. Đặc điểm này được sử dụng trong các thiết bị quang điện, thiết bị quan sát chính xác nhiệt độ bằng mắt, máy quang phổ, tinh thể lỏng được dùng trong đồng hồ điện tử đeo tay, máy vi tính. Những tế bào bằng tinh thể lỏng có thể thay các ống catôt dùng trong vô tuyến truyền hình để tạo ra màn ảnh phẳng. Người ta cũng đã tìm thấy tác dụng xúc tác của môi trường tinh thể lỏng : sự định hướng của phân tử trong tinh thể lỏng tạo thuận lợi cho sự định hướng với nhau của các phân tử chất phản ứng. Chất nguyên sinh trong tế bào sống có một số tính chất gần với trạng thái tinh thể lỏng. Sự truyền những xung động thần kinh có thể được mô tả bằng sự chuyển giữa các trạng thái tinh thể lỏng.

Platma. Platma là khí được ion hóa một phần hay ion hóa hoàn toàn ở nhiệt độ cao. Đây là một môi trường trung hòa điện trong đó có phân tử ở trạng thái cơ bản hay trạng thái kích động, nghĩa là có năng lượng cao, nguyên tử, ion và electron. Thuật ngữ *platma* được nhà vật lí kiêm hóa học người Mỹ là Langmuya (Langmuir, 1881-1957) đưa ra năm 1923 để chỉ những khí được ion hóa. Platma thường được coi là trạng thái tập hợp thứ tư của chất.

Trong thiên nhiên, trạng thái platma có nhiều hơn trạng thái tập hợp khác. Mặt Trời, các ngôi sao, các tinh vân là những platma đặc còn khoảng không giữa các ngôi sao là platma loãng. Mặt ngoài của khí quyển Trái Đất được bọc một vỏ platma gọi là tầng ion hóa.

Người ta chia platma làm hai loại :

Platma áp suất thấp, hay còn gọi là *platma nguội* được tạo nên ở áp suất dưới 0,15 *atm*. Trong platma áp suất thấp, độ chuyển động của electron rất lớn nên năng lượng và nhiệt độ của electron cao hơn so với các hạt nặng là phân tử, nguyên tử và ion vì độ chuyển động của các hạt nặng này kém hơn. Trong platma này, các hạt nặng có nhiệt độ từ 500 đến 1000°*C* còn electron có nhiệt độ đến hàng ngàn độ.

Platma áp suất cao, hay còn gọi là *platma* nóng được tạo nên ở áp suất từ 0,15 đến 10*atm*. Trong trường hợp này, vì áp suất cao hơn các hạt trong platma va chạm với nhau nhiều hơn nên nhiệt độ của electron và của các hạt nặng ít chênh lệch hơn. Nhiệt độ của platma nóng có thể lên đến khoảng 50.000°*C*.

Platma nguội cũng như platma nóng đều có thể tạo nên khi phóng điện qua khí hay kích động khí bằng cảm ứng cao tần, nhưng ở áp suất khác nhau. Phương pháp đơn giản nhất để tạo platma là đốt nóng các khí ở nhiệt độ cao.

Ngày nay platma đã được sử dụng trong một số ngành kĩ thuật. Người ta sử dụng quá trình tạo platma để mạ kim loại lên các vật liệu khác nhau như kim loại và chất polime, để điều chế kim loại từ oxit, sunfua, để tổng hợp những chất khó nóng chảy như cacbua, nitrua, oxit ở dạng bột, để điều chế axetilen. Các quá trình tạo platma thường

cho nhiệt độ rất cao nên cho phép thực hiện những phản ứng hóa học với tốc độ rất cao và tạo nên những dạng rất hoạt động của các chất.

Trong kĩ thuật và đời sống người ta dùng rộng rãi nguồn sáng platma, trong đó platma được tạo nên bằng cách phóng điện qua khí chứa trong các bóng đèn. Platma sinh ra trong các bóng đèn đó có thể trực tiếp phát ra ánh sáng thường (ánh sáng trông thấy) hoặc phát ra những bức xạ nhờ chất huỳnh-quang biến thành ánh sáng thường (đèn huỳnh quang). Tùy thuộc bản chất của khí, đèn huỳnh quang có thể cho các màu khác nhau.

CHƯƠNG V

SỰ BIẾN ĐỔI TUẦN HOÀN TÍNH CHẤT CÁC NGUYÊN TỐ

Nhiều tính chất của các nguyên tố hóa học phụ thuộc vào cấu hình electron của nguyên tử. Sự lặp lại tuần hoàn cấu hình electron của nguyên tử khi xếp các nguyên tố theo chiều tăng của điện tích hạt nhân là nguyên nhân của sự lặp lại tuần hoàn các tính chất đó của nguyên tố. Dưới đây là sự biến đổi của một số tính chất. Để dễ nhận thấy sự biến đổi tuần hoàn ấy, chúng ta dùng bảng tuần hoàn các nguyên tố dạng dài (bảng 1B trang 39).

Tính dẫn điện và kiến trúc tinh thể

Trong chương trước chúng ta đã giải thích tính dẫn điện bằng thuyết vùng. Dựa vào tính dẫn điện người ta chia các nguyên tố hóa học thành kim loại, không-kim loại và nửa-kim loại. Những *nguyên tố kim loại* là chất dẫn điện, độ dẫn điện của chúng giảm xuống khi nhiệt độ tăng. Ngược lại những *nguyên tố không-kim loại* là chất cách điện, độ dẫn điện của chúng hết sức bé hoặc không thể đo được. Những nguyên tố *nửa-kim loại* có độ dẫn điện bé có thể đo được và tăng lên khi nhiệt độ tăng, nghĩa là chúng là chất bán dẫn. Dưới đây là độ dẫn điện (tính bằng $10^4 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) của các nguyên tố.

Bảng 25

Độ dẫn điện của các nguyên tố

Nguyên tố kim loại												nguyên tố không-kim loại					
																H	He
Li 11,8	Be 18											B	C	N	O	F	Ne
Na 23	Mg 25											Al 40	Si	P	S	Cl	Ar
K 15,9	Ca 23	Se -	Ti 1,2	V 0,6	Cr 6,5	Mn 20	Fe 11,2	Co 16	Ni 16	Cu 65	Zn 18	Ga 2,4	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb 8,6	Sr 3,3	Y -	Zr 2,4	Nb -	Mo 23	Te -	Ru 8,5	Rh 22	Pd 10	Ag 66	Cd 15	In 12	Sn 10	Sb	Te	I	Xe
Cs 5,6	Ba 1,7	La 1,7	Hf 3,4	Ta 7,2	W 20	Re -	Os 11	Ir 20	Pt 10	Au 49	Hg 44	Tl 7,1	Pb 5,2	Bi 1,0	Po	At	Rn
Fr -	Ra -	Ac -	Ku -														

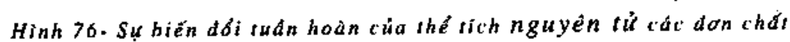
Qua bảng 25 ta thấy các kim loại được xếp về phía bên trái của bảng tuần hoàn, các nguyên tố không-kim loại, về phía bên phải. Đường phân chia hai loại nguyên tố đó là một đường chéo đi từ B đến At. Tuy nhiên ở hai bên đường ranh giới đó là các nguyên

tố có những tính chất trung gian giữa kim loại và không-kim loại nên được gọi là nguyên tố nửa-kim loại. Đó là nguyên tố Si, Ge, As, Sb, Se, Te, chúng là chất bán dẫn. Một vài nguyên tố khác ở hai bên đường ranh giới đó tuy không được xếp vào chất bán dẫn nhưng chúng vẫn có những tính chất của nguyên tố trung gian. Ví dụ như kim cương và than chì là hai dạng thù hình của C, kim cương cách điện nhưng than chì dẫn điện. Thiếc trắng và thiếc xám là hai dạng thù hình của Sn, thiếc trắng là kim loại nhưng thiếc xám là chất bán dẫn. Photpho đỏ và photpho trắng là chất cách điện nhưng photpho đen là chất bán dẫn.

Tuy rằng việc phân loại các nguyên tố trở nên khó khăn do hiện tượng thù hình chúng ta có thể nêu một vài nét tổng quát như sau. Tất cả các nguyên tố chuyển tiếp, các nguyên tố trong các nhóm IA, IIA và các nguyên tố nặng trong các nhóm IVA và VA đều là kim loại. Ngược lại các nguyên tố nhẹ hơn trong các nhóm IVA, VA, VIA, VIIA và VIIIA là nguyên tố không-kim loại. Chúng thường tồn tại dưới dạng phân tử riêng như N_2 Cl_2, S_8 và ở trạng thái rắn chúng có mạng lưới phân tử. Những nguyên tố nửa kim loại có kiến trúc tinh thể phức tạp : mạng lưới không gian, mạng lưới lớp hoặc mạng lưới phân tử có kiến trúc tinh thể kiểu mạch dài. Trong tinh thể, số phối trí của các nguyên tố nửa-kim loại bé hơn so với kim loại. Ở trạng thái rắn các nguyên tố nửa-kim loại không gồm những phân tử nhỏ riêng biệt như nguyên tố không-kim loại.

Kích thước nguyên tử

Thể tích nguyên tử lấy một cách đơn giản là thể tích, chiếm bởi một mol nguyên tử của nguyên tố ở trạng thái rắn (hoặc trạng thái lỏng đối với những chất bình thường ở trạng thái khí). Thể tích đó bằng khối lượng của mol nguyên tử chia cho tỉ khối của đơn chất. Như đã biết tỉ khối của một chất phụ thuộc vào nhiệt độ và kiến trúc tinh thể nên nguyên tố có một vài dạng thù hình sẽ có một vài giá trị của thể tích nguyên tử. Thể tích nguyên tử xác định bằng cách như vậy tuy chỉ mới phản ánh định tính kích thước của nguyên tử nhưng vẫn biến đổi tuần hoàn khi xếp các nguyên tố theo chiều tăng của điện tích hạt nhân (Hình 76).



Hình 76. Sự biến đổi tuần hoàn của thể tích nguyên tử các đơn chất

Để thấy rõ hơn sự biến đổi của kích thước nguyên tử chúng ta xét sự biến đổi của bán kính nguyên tử và bán kính ion của các nguyên tố.

Bảng 26 ghi bán kính nguyên tử (bằng Å) của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

Bảng 26

Bán kính nguyên tử của các nguyên tố (Å)

H 0,37																	**He** 1,22
Li 1,52	**Be** 1,13											**B** 0,88	**C** 0,77	**N** 0,70	**O** 0,66	**F** 0,64	**Ne** 1,60
Na 1,86	**Mg** 1,60											**Al** 1,43	**Si** 1,17	**P** 1,70	**S** 1,04	**Cl** 0,99	**Ar** 1,91
K 2,31	**Ca** 1,97	**Sc** 1,60	**Ti** 1,46	**V** 1,31	**Cr** 1,25	**Mn** 1,29	**Fe** 1,26	**Co** 1,25	**Ni** 1,24	**Cu** 1,28	**Zn** 1,33	**Ga** 1,22	**Ge** 1,22	**As** 1,21	**Se** 1,17	**Br** 1,14	**Kr** 2,01
Rb 2,44	**Sr** 2,15	**Y** 1,80	**Zr** 1,57	**Nb** 1,41	**Mo** 1,36	**Tc** 1,3	**Ru** 1,33	**Rh** 1,34	**Pd** 1,38	**Ag** 1,44	**Cd** 1,49	**In** 1,62	**Sn** 1,4	**Sb** 1,41	**Te** 1,37	**I** 1,33	**Xe** 2,20
Cs 2,62	**Ba** 2,17	**La** 1,88	**Hf** 1,57	**Ta** 1,43	**W** 1,37	**Re** 1,37	**Os** 1,34	**Ir** 1,35	**Pt** 1,38	**Au** 1,44	**Hg** 1,60	**Tl** 1,71	**Pb** 1,75	**Bi** 1,46	**Po** 1,4	**At** 1,4	**Rn** -
Fr 2,7	**Ra** 2,20	**Ac** 2,0															

Ce 1,65	**Pr** 1,64	**Nd** -	**Pm** 1,63	**Sm** 1,62	**Eu** 1,85	**Gd** 1,62	**Tb** 1,61	**Dy** 1,60	**Ho** 1,58	**Er** 1,58	**Tm** 1,58	**Yb** 1,62	**Lu** 1,56
Th 1,8	**Pa** 1,62	**U** 1,53	**Np** 1,50	**Pu** -	**Am** -	**Cm** -	**Bk** -	**Cf** -	**Es** -	**Fm** -	**Md** -	**No** -	**Lr** -

Qua bảng ta thấy, trong mỗi chu kì, bán kính nguyên tử của các nguyên tố giảm dần theo chiều tăng của điện tích hạt nhân từ kim loại kiềm đến halogen. Nguyên nhân là khi thêm dần electron vào các obitan nguyên tử có năng lượng như nhau hoặc gần nhau, điện tích hạt nhân tăng lên sẽ hút electron với lực hút tăng lên dần. Sự giảm bán kính thể hiện mạnh nhất khi thêm electron s thứ hai và thể hiện tương đối yếu hơn khi thêm các electron p, d và f. Sự tăng bất thường bán kính nguyên tử từ halogen đến khí hiếm được giải thích là trong tinh thể của các khí hiếm ở trạng thái rắn tương tác giữa các nguyên tử yếu hơn so với trong phân tử halogen.

Sự giảm bán kính ion của các nguyên tố trong một chu kì còn mạnh hơn bán kính nguyên tử. Sau đây là một ví dụ :

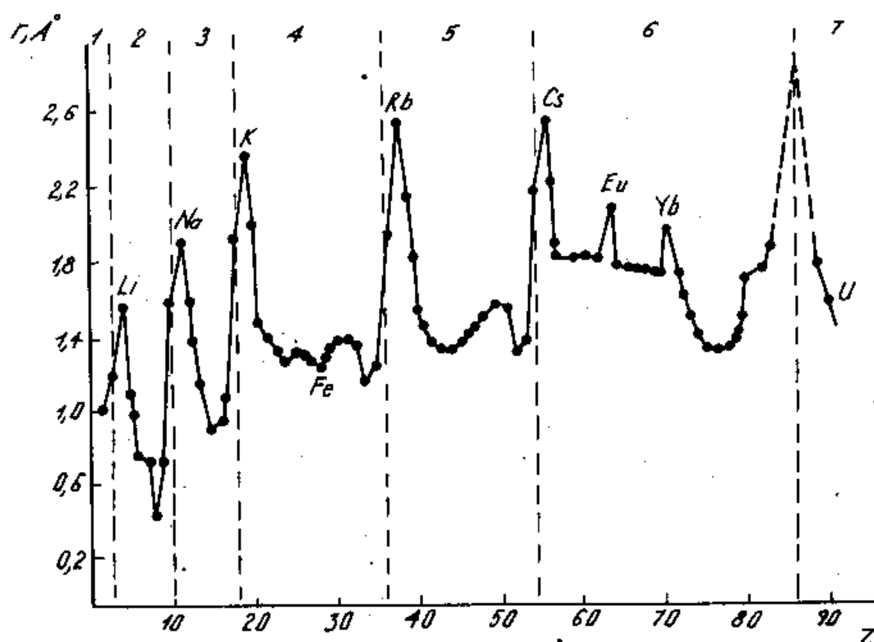
Nguyên tử ...	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si
Bán kính, Å...	0,77	0,70	0,66	0,64	1,86	1,60	1,43	1,17
Ion ...	C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^{-}	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
Bán kính, Å...	2,6	1,71	1,40	1,36	0,95	0,65	0,50	0,41

Nguyên nhân của sự giảm bán kính ion mạnh hơn bán kính nguyên tử là khi tạo thành một dãy ion từ các nguyên tố ở trong một chu kì, điện tích hạt nhân tăng lên sẽ tác dụng với cùng một số electron như nhau. Bán kính của ion âm lớn hơn bán kính của ion dương nhưng chiều biến đổi của chúng đều như nhau.

Trong các nguyên tố chuyển tiếp sự biến đổi của bán kính nguyên tử (bảng 26) và bán kính ion (bảng 15) không đơn giản như trong các nguyên tố điển hình (nguyên tố không chuyển tiếp). Nếu lấy một dãy nguyên tố chuyển tiếp mà xét sự biến đổi theo hàng ngang, cũng thấy sự biến đổi bán kính của nguyên tử và ion nhưng không phải một chiều và ít hơn so với nguyên tố điển hình. Nguyên nhân là trong nguyên tố chuyển tiếp, electron được thêm dần vào các obitan (n-1)d ở bên trong, những electron này chắn mạnh điện tích hạt nhân với các electron ns bên ngoài làm cho kích thước của nguyên tử không biến đổi mấy.

Trong dãy lantanoit, bán kính nguyên tử và bán kính ion biến đổi còn ít hơn nữa. Từ Ce đến Lu, bán kính nguyên tử chỉ giảm tất cả là : 1,65 - 1,56 = 0,09 Å. Từ Ce^{3+} đến Lu^{3+}, bán kính ion giảm xuống : 1,07 - 0,85 = 0,22 Å. Sự giảm đều đặn bán kính nguyên tử của các lantanoit và bán kính của các ion dương ba của chúng được gọi là *sự co lantanoit*. Sự giảm bán kính tương tự như vậy cũng xảy ra trong dãy actinoit và được gọi là *sự co actinoit*.

Trong các nhóm A, bán kính nguyên tử và bán kính ion tăng lên theo chiều tăng của điện tích hạt nhân (bảng 13 và bảng 24). Nguyên nhân là sự tăng số lớp electron của các nguyên tử. Trong các nhóm B, sự biến đổi bán kính nguyên tử và bán kính ion diễn ra ít hơn so với trong nhóm A. Ví dụ như từ Ge đến Pb bán kính nguyên tử tăng từ 1,22 đến 1,75 Å còn từ V đến Ta bán kính nguyên tử chỉ tăng từ 1,31 đến 1,43 Å. Trong các nhóm B, sự tăng bán kính chỉ xảy ra từ nguyên tố thuộc dãy thứ nhất tới nguyên tố thuộc dãy thứ hai, còn sang nguyên tố thuộc dãy thứ ba, sự biến đổi bán kính hầu như không đáng kể. Nguyên nhân là ảnh hưởng của sự co lantanoit. Chính vì các nguyên tố thuộc dãy kim loại chuyển tiếp thứ hai và thứ ba ở trong cùng một nhóm có kích thước giống nhau nên rất giống nhau về tính chất. Ví dụ như những cặp nguyên tố Zr và Hf, Nb và Ta v.v... Hình 77 chỉ rõ sự biến đổi tuần hoàn bán kính nguyên tử của các nguyên tố :



Hình 77 - Sự biến đổi tuần hoàn của bán kính nguyên tử các nguyên tố

Năng lượng ion hóa, ái lực electron và độ điện âm

Năng lượng ion hóa là một tính chất rất quan trọng của nguyên tử. Như đã biết, kiểu liên kết và độ bền của liên kết phụ thuộc đáng kể vào năng lượng ion hóa của nguyên tử. Khả năng khử của các đơn chất cũng phụ thuộc vào năng lượng ion hóa, nguyên tử có năng lượng ion hóa càng thấp thể hiện khả năng khử càng mạnh.

Bảng 27 ghi năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

Qua bảng ta thấy trong tất cả các chu kì, năng lượng ion hóa đều tăng lên theo điện tích hạt nhân. Kim loại kiềm ở đầu chu kì có năng lượng ion hóa bé nhất và khí hiếm ở cuối chu kì có năng lượng ion hóa lớn nhất. Trước đây chúng ta đã xét kĩ sự biến đổi của năng lượng ion hóa trong các nguyên tố chu kì 2. Những bất thường trong chiều biến đổi ở trong chu kì là gây nên bởi độ bền đặc biệt của các obitan nguyên tử hóa trị được xếp đủ electron hay xếp một nửa số electron. Sự biến đổi cũng xảy ra tương tự như vậy trong các chu kì khác.

Trong các dãy nguyên tố chuyển tiếp, năng lượng ion hóa biến đổi ít hơn so với trong các nguyên tố điển hình. Đó là kết quả của nhiều yếu tố khác nhau : trong khi số lớp electron của các nguyên tử vẫn giữ nguyên trong mỗi dãy, ảnh hưởng của sự tăng điện tích hạt nhân được bù lại bởi mức độ chắn của electron d thêm vào lớp trong.

Trong nhóm A, năng lượng ion hóa của các nguyên tử giảm xuống từ trên xuống dưới, nghĩa là tính khử tăng lên từ trên xuống dưới. Nguyên nhân là với cùng kiểu cấu hình electron giống nhau của nguyên tử , sự tăng số lượng tử chính cộng với sự có mặt một số lớn electron chắn làm tăng mức độ chắn hạt nhân đã vượt ảnh hưởng của sự tăng điện tích hạt nhân.

Bảng 27

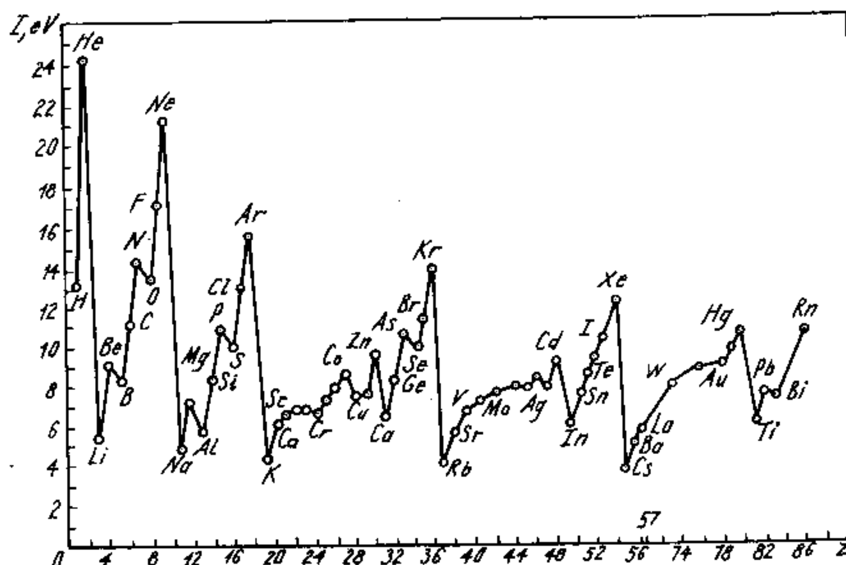
Năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử các nguyên tố *(eV)*

H 13,595																	**He** 24,580
Li 5,390	**Be** 9,320											**B** 8,296	**C** 11,264	**N** 14,54	**O** 13,614	**F** 17,418	**Ne** 21,559
Na 5,138	**Mg** 7,644											**Al** 5,984	**Si** 8,149	**P** 10,55	**S** 10,357	**Cl** 13,01	**Ar** 15,755
K 4,339	**Ca** 6,111	**Sc** 6,54	**Ti** 6,82	**V** 6,74	**Cr** 6,764	**Mn** 7,432	**Fe** 7,90	**Co** 7,86	**Ni** 7,633	**Cu** 7,724	**Zn** 9,391	**Ga** 6,00	**Ge** 7,88	**As** 9,81	**Se** 9,75	**Br** 11,84	**Kr** 13,996
Rb 4,176	**Sr** 5,692	**Y** 6,377	**Zr** 6,84	**Nb** 6,88	**Mo** 7,10	**Tc** 7,28	**Ru** 7,36	**Rh** 7,46	**Pd** 8,33	**Ag** 7,574	**Cd** 8,991	**In** 5,785	**Sn** 7,34	**Sb** 8,639	**Te** 9,01	**I** 10,454	**Xe** 12,127
Cs 3,893	**Ba** 5,210	**La** 5,61	**Hf** 5,5	**Ta** 7,88	**W** 7,98	**Re** 7,87	**Os** 8,7	**Ir** 9	**Pt** 9,0	**Au** 9,22	**Hg** 10,434	**Tl** 6,106	**Pb** 7,415	**Bi** 7,287	**Po** 8,43	**At** 9,5	**Rn** 10,745
Fr 3,83	**Ra** 5,277	**Ac** 6,9															

Ce 6,5	**Pr** 5,7	**Nd** 5,7	**Pm** -	**Sm** 5,64	**Eu** 5,67	**Gd** 6,16	**Tb** 6,7	**Dy** 6,8	**Ho** -	**Er** 6,08	**Tm** 5,81	**Yb** 6,22	**Lu** 6,15
Th 6,95	**Pa** -	**U** 6,08	**Np** -	**Pu** 5,8	**Am** 6,0	**Cm** -	**Bk** -	**Cf** -	**Es** -	**Fm** -	**Md** -	**No** -	**Lr** -

Trong nhóm B, những nguyên tố tiếp theo sau các lantanoit thường có năng lượng ion hóa lớn hơn nguyên tố ở trên và trong cùng một nhóm. Đây là kết quả của sự tăng mạnh của điện tích hạt nhân từ nguyên tố dãy chuyển tiếp thứ hai sang nguyên tố dãy chuyển tiếp thứ ba. Ví dụ như từ Ti đến Zr, điện tích hạt nhân tăng từ +22 đến +40 đơn vị, còn từ Zr đến Hf, điện tích hạt nhân tăng từ +40 đến +72 đơn vị.

Hình 78 chỉ rõ sự biến đổi tuần hoàn của năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử các nguyên tố trong bảng tuần hoàn theo chiều tăng của điện tích hạt nhân. Các cực tiểu chính trên đường biểu diễn là ở các kim loại kiềm và các cực đại chính, ở các khí hiếm. Trong các chu kì lớn những cực đại phụ ở Zn, Cd và Hg và những cực tiểu phụ ở Ga, In và Tl là gây nên bởi độ bền của obitan s đã được xếp đủ electron và mức độ chắn rất mạnh của cặp electron s.



Hình 78- Sự biến đổi tuần hoàn của năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử các nguyên tố

Về **ái lực electron**, khó có một nhận xét chung về sự biến đổi tuần hoàn vì số nguyên tố mà người ta biết được ái lực electron của chúng không có nhiều. Tuy nhiên những giá trị đã cho ở trong bảng 4 cũng cho thấy các nguyên tố không-kim loại có ái lực electron lớn hơn các nguyên tố kim loại.

Độ điện âm. Có rất nhiều phương pháp xác định độ điện âm của nguyên tử các nguyên tố và các kết quả thu được khá phù hợp với nhau. Bảng 28 ghi độ điện âm của các nguyên tố xác định theo phương pháp Paolinh.

Độ điện âm của các nguyên tố điển hình tăng lên dần trong chu kì và giảm xuống trong nhóm theo chiều tăng của điện tích hạt nhân. Điều này cho thấy rõ sự biến đổi của khả năng hút và giữ electron của nguyên tử các nguyên tố hóa học theo chu kì và nhóm. Trong dãy nguyên tố chuyển tiếp, độ điện âm cũng tăng lên một ít theo chiều tăng của điện tích hạt nhân phù hợp với sự giảm bán kính ion của các nguyên tố đó.

Trong nhiều nhóm B, độ điện âm của nguyên tố hơi tăng lên theo điện tích hạt nhân.

Số oxi hóa

Như đã nhận xét trước đây, khác với hóa trị, số oxi hóa chỉ là một khái niệm có tính hình thức vì nó không phản ánh một trạng thái thực nào của nguyên tố ở trong hợp.

Bảng 28

Độ điện âm của nguyên tử các nguyên tố *(theo Pao-linh)*

H 2,20																	**He** -
Li 0,98	**Be** 1,57											**B** 2,04	**C** 2,55	**N** 3,04	**O** 3,44	**F** 3,98	**Ne** -
Na 0,93	**Mg** 1,31											**Al** 1,61	**Si** 1,90	**P** 2,19	**S** 2,58	**Cl** 3,16	**Ar** -
K 0,82	**Ca** 1,00	**Sc** 1,36	**Ti** 1,54	**V** 1,63	**Cr** 1,66	**Mn** 1,55	**Fe** 1,83	**Co** 1,88	**Ni** 1,91	**Cu** 1,90	**Zn** 1,65	**Ga** 1,81	**Ge** 2,01	**As** 2,18	**Se** 2,55	**Br** 2,96	**Kr** 2,9
Rb 0,82	**Sr** 0,95	**Y** 1,22	**Zr** 1,33	**Nb** 1,6	**Mo** 2,16	**Tc** 1,9	**Ru** 2,2	**Rh** 2,28	**Pd** 2,20	**Ag** 1,93	**Cd** 1,69	**In** 1,78	**Sn** 1,96	**Sb** 2,05	**Te** 2,1	**I** 2,66	**Xe** 2,6
Cs 0,79	**Ba** 0,89	**La** 1,1	**Hf** 1,3	**Ta** 1,5	**W** 2,36	**Re** 1,9	**Os** 2,2	**Ir** 2,20	**Pt** 2,28	**Au** 2,54	**Hg** 2,00	**Tl** 2,04	**Pb** 2,33	**Bi** 2,02	**Po** 2,0	**At** 2,2	**Rn** -
Fr 0,7	**Ra** 0,89	**Ac** 1,1															

Ce 1,12	**Pr** 1,13	**Nd** 1,14	**Pm** -	**Sm** 1,17	**Eu** -	**Gd** 1,20	**Tb** -	**Dy** 1,22	**Ho** 1,23	**Er** 1,24	**Tm** 1,25	**Yb** -	**Lu** 1,27
Th 1,3	**Pa** 1,4	**U** 1,38	**Np** 1,36	**Pu** 1,28	**Am** -	**Cm** -	**Bk** -	**Cf** -	**Es** -	**Fm** -	**Md** -	**No** 1,3	**Lr** -

chất. Số oxi hóa là số đại số chỉ điện tích mà nguyên tử sẽ có nếu những electron ở trong phân tử được phân bố giữa các nguyên tử theo một quy tắc nào đó. Sau đây là một số quy tắc xác định số oxi hóa.

- Số oxi hóa của nguyên tố ở trạng thái tự do bằng số không.

*Ví dụ :*Những nguyên tử Cu, Fe ở trong kim loại tự do có số oxi hóa bằng 0, những nguyên tử Cl, O ở trong khí có số oxi hóa bằng 0.

- Số oxi hóa của ion gồm một nguyên tử bằng điện tích của ion đó.

Ví dụ : Trong NaF , số oxi hóa của Na bằng +1 và của Cl bằng −1.

- Số oxi hóa của mỗi nguyên tử trong hợp chất cộng hóa trị có cấu tạo đã biết là bằng điện tích mà nguyên tử còn lại sau khi tất cả các cặp electron chung hoàn toàn chuyển dịch về nguyên tử có độ điện âm lớn hơn (cặp electron chung giữa hai nguyên tử giống nhau được chia đôi).

Ví dụ : Trong CH_4, số oxi hóa của C là −4, của H là +1 ; trong SO_3, số oxi hóa của S là +6 và của O là −2.

- Tổng các số oxi hóa của những nguyên tố trong một phân tử bất kì hợp chất nào luôn luôn bằng số không. Dựa vào quy tắc này, có thể tính số oxi hóa của một nguyên tố khi biết số oxi hóa của nguyên tố khác ở trong phân tử.

Ví dụ. Số oxi hóa của Mn trong $KMnO_4$ tính được từ số oxi hóa +1 của K và −2 của O là : $-(-2 \times 4 + 1) = +7$.

Số oxi hóa của Cr trong $Na_2Cr_2O_7$ tính được từ số oxi hóa +1 của K và -2 của O là: $\frac{-(-2\times7+1\times2)}{2} = +6$

Được tính một cách quy ước như vậy nên số oxi hóa của một nguyên tố không luôn luôn trùng với hóa trị của nguyên tố đó.

Ví dụ. Số oxi hóa của C trong các hợp chất CH_4, CH_3OH, HCHO, HCOOH và CO_2 là −4, −2, 0, +2 và +4 tương ứng, nhưng hóa trị của C trong tất cả hợp chất đó luôn luôn bằng 4.

Tuy nhiên số oxi hóa vẫn là một khái niệm thường hay được dùng khi phân loại các hợp chất vô cơ và viết phương trình của các phản ứng oxi hóa-khử.

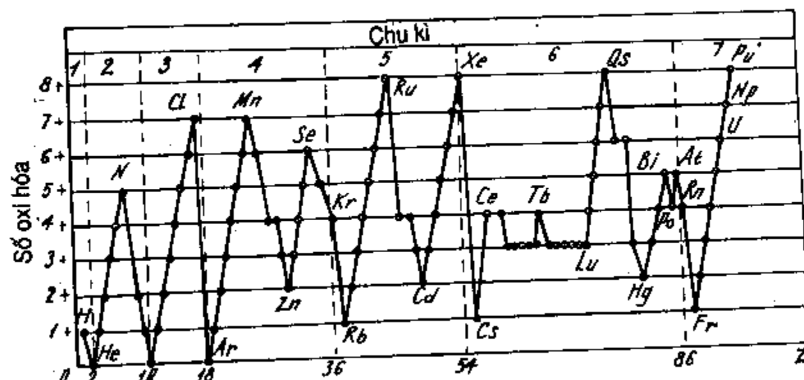
Ví dụ : Khi xác định số oxi hóa của P trong các hợp chất HPO_3, H_3PO_4 và $H_4P_2O_7$, nhận thấy các hợp chất này đều cùng một loại với nhau, trong đó P có số oxi hóa +5, khác với hợp chất H_3PO_3 trong đó P có số oxi hóa +3.

Về việc viết phương trình của phản ứng oxi hóa-khử, chúng ta sẽ xét ở chương sau.

Giữa số oxi hóa và cấu hình electron nguyên tử của nguyên tố có một mối liên hệ giản đơn là nhiều số oxi hóa ứng với khuynh hướng mất hay thu electron để có cấu hình electron ns^2np^6 hay nd^{10}. Khuynh hướng đó thể hiện rõ trong những nguyên tố thuộc nhóm IA và IIA và những nguyên tố nhẹ nhóm IIIA. Những nguyên tố các nhóm này có số oxi hóa +1, +2 và +3 tương ứng và những số oxi hóa này trùng với hóa trị. Những số oxi hóa ứng với sự mất những electron np và cả ns^2 xảy ra ở những nguyên tố nặng của các nhóm IVA, VA, VIA và VIIA. Ví dụ như Sn và Pb với cấu hình electron ns^2np^2 có các số oxi hóa +2 và +4 ; As, Sb và Bi với cấu hình electron ns^2np^3 có các số oxi hóa +3 và +5 v.v...

Hình 79 chỉ rõ sự biến đổi của số oxi hóa dương lớn nhất của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

Trong các nhóm từ IIIA đến VIIA, giữa vài ba số oxi hóa dương của nguyên tố, số oxi hóa thấp có xu hướng trở nên càng quan trọng hơn khi đi từ nguyên tố có điện tích hạt nhân bé đến nguyên tố có điện tích hạt nhân lớn của nhóm.



Hình 79.-Sự biến đổi số oxi hóa dương lớn nhất của các nguyên tố

Ví dụ. Khi tạo thành các hợp chất, các nguyên tố C, Si và Ge có chủ yếu số oxi hóa +4, còn Sn và Pb có số oxi hóa +2 quan trọng hơn số oxi hóa +4.

Tương tự như vậy, số oxi hóa +5 là rất quan trọng đối với N, P và As nhưng ít quan trọng hơn đối với Sb và Bi, nguyên tố Bi hầu như chỉ có số oxi hóa +3 và rất hiếm khi có số oxi hóa +5.

Trong khi số oxi hóa dương là rất quan trọng đối với kim loại và nửa-kim loại, số oxi hóa âm là rất phổ biến đối với các nguyên tố không-kim loại.

Ví dụ. N, P và As có số oxi hóa −3, S, Se và Te có số oxi hóa -2 và các halogen có số oxi hóa -1.

Tất cả những số oxi hóa âm đó đều rất đặc trưng cho chúng. Tầm quan trọng của những số oxi hóa âm của các nguyên tố không-kim-loại trên đây phù hợp với độ điện âm cao của các nguyên tố đó.

Các nguyên tố chuyển tiếp có một số số oxi hóa dương. Ở đây cần nêu lên một vài nhận xét chung :

Số oxi hóa dương cao nhất của nguyên tố trong các nhóm từ IIIB đến VIIB là ứng với sự mất hoặc đưa ra dùng chung những electron dư so với cấu hình electron của khí hiếm. Ví dụ như nguyên tố nhóm IIIB có số oxi hóa +3 với cấu hình electron $(n-1)d^1ns^2$ chỉ có số oxi hóa +3, nguyên tố nhóm VIIB với cấu hình electron $(n-1)d^5ns^2$ có số oxi hóa dương cao nhất là +7. Như vậy những nguyên tố chuyển tiếp có obitan d chưa xếp quá một nửa số electron có số oxi hóa dương cao nhất trùng với số thứ tự của nhóm nguyên tố.

Những nguyên tố chuyển tiếp dãy thứ nhất với obitan 3d có trên 5 electron hiếm khi có số oxi hóa lớn hơn +2 và +3.

Ví dụ như Fe với cấu hình electron $3d^6 4s^2$ thường có số oxi hóa +2 và +3, hiếm có số oxi hóa +6 và số oxi hóa +8. Tuy nhiên số oxi hóa +8 lại quan trọng đối với Ru và Os là những nguyên tố cùng nhóm với Fe. Giống với Fe, các nguyên tố Co, Ni, Cu, Zn, Hg... có những số oxi hóa dương bé hơn tổng số electron (n-1)d và ns ở ngoài của chúng.

Khác với trong nhóm A, nhóm của các nguyên tố điển hình, số oxi hóa dương thấp là quan trọng đối với nguyên tố ở cuối nhóm ; trong nhóm B, nhóm của các nguyên tố chuyển tiếp, số oxi hóa dương cao mới là quan trọng đối với nguyên tố cuối nhóm.

Ví dụ : Ti có các số oxi hóa +2, +3 và +4, trong khi số oxi hóa quan trọng của Zr và Hf là +4.

Cr có các số oxi hóa +2, +3 và +6, trong khi số oxi hóa quan trọng của W là +6.

Nói chung các nguyên tố chuyển tiếp dãy 3d có các số oxi hóa thấp +2 hoặc +3 hoặc cả hai, còn đối với các nguyên tố dãy 4d và 5d những số oxi hóa đó đều ít quan trọng hoặc không có.

Nhiệt độ nóng chảy

Nhiệt độ nóng chảy là nhiệt độ, tại đó một chất nguyên chất ở trạng thái tinh thể cân bằng với trạng thái lỏng. Nhiệt độ đó phụ thuộc vào kiểu mạng lưới của tinh thể và lực tương tác giữa các hạt ở trong tinh thể. Trong nhiều kim loại, lực tương tác giữa các hạt phần lớn còn tồn tại khi kim loại chuyển sang trạng thái lỏng, cho nên nhiệt độ nóng chảy của chúng không cao lắm. Nhưng cũng có những kim loại, liên kết kim loại ở trong tinh thể mạnh đến mức cần nhiệt độ rất cao mới nóng chảy. Những nguyên tố mà các nguyên tử của chúng liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị tạo thành phân tử khổng lồ không thể nóng chảy mà không bị đứt một phần quan trọng các liên kết đó. Nếu liên kết đó mạnh thì cần nhiệt độ cao mới nóng chảy. Nhưng những nguyên tố có tinh thể bao gồm những phân tử nhỏ liên kết với nhau bằng lực Van de Van dễ đứt ra thì có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp.

Bảng 29 ghi các nhiệt độ nóng chảy của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

Qua bảng ta thấy trong các kim loại những kim loại chuyển tiếp có nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Sở dĩ như vậy là vì liên kết kim loại trong đó có electron d tham gia là bền hơn so với electron s và electron p. Kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao nhất là W. Liên kết kim loại trong các kim loại chuyển tiếp tuy mạnh, nhiệt độ của chúng vẫn thấp hơn C. Nguyên nhân là C có bán kính nguyên tử bé có thể tạo nên liên kết vững bền và khác trường hợp của kim loại, những liên kết này phải đứt ra C mới nóng chảy.

Việc đứt liên kết cộng hóa trị định chỗ là khó khăn hơn so với việc điều chỉnh lại tương đối dễ dàng liên kết kim loại không định chỗ để kim loại đủ nóng chảy, do đó C đòi hỏi nhiệt độ rất cao mới nóng chảy. Thật vậy C có nhiệt độ nóng chảy cao nhất trong tất cả các nguyên tố.

Sau kim loại chuyển tiếp và cacbon, những nguyên tố có nhiệt độ nóng chảy cao là Be, B và Si. Nguyên nhân là Be và B có bán kính nguyên tử rất bé nên liên kết đặc biệt mạnh ở trong tinh thể còn silic có mạng lưới nguyên tử giống kim cương.

Các nguyên tố điển hình nói chung có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn so với các nguyên tố chuyển tiếp. Nguyên nhân là các kim loại không chuyển tiếp có bán kính nguyên tử lớn hơn ít có khả năng tạo thành liên kết kim loại nên liên kết đó yếu. Còn các nguyên tố không-kim loại, trừ những nguyên tố có mạng lưới tinh thể kiểu nguyên tử, đều có mạng lưới tinh thể kiểu phân tử. Các phân tử trong tinh thể tương tác với nhau bằng

Bảng 29

Nhiệt độ nóng chảy của các nguyên tố (°C)

H -259,2																	**He** -269,7
Li 180,3	**Be** 1280											**B** 2000	**C** 3530	**N** -210	**O** -219	**F** -219,6	**Ne** -248,6
Na 98	**Mg** 650											**Al** 660	**Si** 1410	**P** 44,2	**S** 119	**Cl** -101,9	**Ar** -189,4
K 63,7	**Ca** 850	**Sc** 1539	**Ti** 1668	**V** 1890	**Cr** 1875	**Mn** 1244	**Fe** 1490	**Co** 1490	**Ni** 1452	**Cu** 1084	**Zn** 419,5	**Ga** 30	**Ge** 936	**As** 817	**Se** 217,4	**Br** -7,3	**Kr** -157,2
Rb 38,8	**Sr** 770	**Y** 1509	**Zr** 1852	**Nb** 2468	**Mo** 2610	**Tc** 2140	**Ru** 2250	**Rh** 1960	**Pd** 1550	**Ag** 960,5	**Cd** 320,9	**In** 156,4	**Sn** 232	**Sb** 630,5	**Te** 450	**I** 113,6	**Xe** -111,9
Cs 28,6	**Ba** 710	**La** 920	**Hf** 2230	**Ta** 2997	**W** 3410	**Re** 3180	**Os** 3000	**Ir** 2410	**Pt** 1709	**Au** 1063	**Hg** -38,9	**Tl** 303,6	**Pb** 327	**Bi** 271,3	**Po** 252	**At** -	**Rn** -71
Fr (27)	**Ra** 960	**Ac** 1050															
				Ce 795	**Pr** 935	**Nd** 1024	**Pm** 1080	**Sm** 1072	**Eu** 826	**Gd** 1312	**Tb** 1356	**Dy** 1407	**Ho** 1461	**Er** 1497	**Tm** 1545	**Yb** 824	**Lu** 1652
				Th 1750	**Pa** 1230	**U** 1132	**Np** 640	**Pu** 639,5	**Am** 950	**Cm** -	**Bk** -	**Cf** -	**Es** -	**Fm** -	**Md** -	**No** -	**Lr** -

lực Van de Van cho nên có nhiệt độ nóng chảy rất thấp. Những nguyên tố có nhiệt độ nóng chảy thấp nhất là H, N, O, F, Cl và các khí hiếm. Cần chú ý rằng sự giảm đột ngột nhiệt độ nóng chảy từ C đến N và từ Si đến P là kết quả của sự chuyển kiến trúc tinh thể từ kiểu mạng lưới nguyên tử sang kiểu mạng lưới phân tử.

Trong các nhóm A, nhiệt độ nóng chảy của các nguyên tố giảm từ trên xuống dưới ở nhóm kim loại kiềm nhưng tăng lên ở nhóm halogen. Nguyên nhân là liên kết kim loại trong kim loại kiềm là liên kết yếu và lực liên kết đó giảm xuống khi bán kính nguyên tử tăng lên, còn trong halogen liên kết giữa các phân tử là lực Van de Van, lực này tăng lên khi khả năng bị cực hóa và khối lượng phân tử tăng lên.

Trong các nhóm B, trừ các nhóm ở đầu và cuối dãy kim loại chuyển tiếp, nhiệt độ nóng chảy đều tăng lên theo chiều tăng của điện tích hạt nhân.

Nói chung trong từng chu kì, trong số các nguyên tố điển hình, những nguyên tố nhóm IVA như C, Si, Ge có nhiệt độ nóng chảy cao nhất, còn trong số các nguyên tố chuyển tiếp những kim loại nhóm VIB có nhiệt độ nóng chảy cao nhất. Điều này có lẽ có liên quan đến cấu hình nguyên tử có một nửa số electron : ns^2np^2 và $(n-1)d^5ns^1$.

Nhiệt độ sôi

Quá trình nóng chảy không nhất thiết đòi hỏi liên kết giữa các hạt phải bị đứt ra hoàn toàn, nhưng quá trình đun sôi kim loại thường đòi hỏi như vậy. Bởi vậy nhiệt độ sôi thường rất cao hơn nhiệt độ nóng chảy. Những nguyên tố không-kim loại có nhiệt độ sôi tương đối thấp vì quá trình đun sôi chỉ đòi hỏi làm đứt hoàn toàn lực Van de Van rất yếu giữa các phân tử. Chất có khối lượng mol càng lớn có nhiệt độ sôi càng cao. Bảng 30 ghi nhiệt độ sôi của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

Hiđro và heli có nhiệt độ sôi thấp nhất vì có khối lượng phân tử bé nhất. Sự tăng nhiệt độ sôi vì lực Van de Van thể hiện rõ trong các nhóm VIIA và VIIIA. Lực Van de Van giữa các phân tử hai nguyên tử như N_2, O_2 và F_2 đều rất yếu nên nitơ, oxi và flo có nhiệt độ sôi rất thấp.

Trong nhóm kim loại, nhiệt độ sôi cũng giống như nhiệt độ nóng chảy, giảm xuống theo chiều tăng của điện tích hạt nhân vì liên kết kim loại yếu dần khi tăng bán kính nguyên tử.

Gali có nhiệt độ nóng chảy thấp nhưng có nhiệt độ sôi cao vì rằng liên kết kim loại trong gali lỏng là liên kết mạnh và liên kết đó không tăng lên nhiều khi gali hóa rắn.

Các kim loại chuyển tiếp nói chung có nhiệt độ sôi cao hơn các kim loại không chuyển tiếp và nhiệt độ sôi tăng lên trong nhóm theo chiều tăng của điện tích hạt nhân. Có nhiệt độ sôi cao nhất là những kim loại nằm ở giữa dãy, nghĩa là những nguyên tố mà nguyên tử có nhiều obitan d xếp đủ một nửa số electron. Riêng Mn có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy đều thấp hơn một cách bất thường vì liên kết kim loại yếu hơn. Điều này phản ánh độ bền đặc biệt của cấu hình electron $3d^5$(xem liên kết kim loại).

Bảng 30

Nhiệt độ sôi của các nguyên tố (^oC)

H -252,8																	**He** -268,9
Li 1317	**Be** 2507											**B** 2550	**C** 4200	**N** -195,8	**O** -183	**F** -187,9	**Ne** -246
Na 883	**Mg** 1100											**Al** 2457	**Si** 2480	**P** 280	**S** 444,6	**Cl** -34,1	**Ar** -105,9
K 760	**Ca** 1482	**Sc** 2727	**Ti** 3260	**V** 3000	**Cr** 2197	**Mn** 2097	**Fe** 3000	**Co** 3100	**Ni** 2900	**Cu** 2595	**Zn** 906	**Ga** 2403	**Ge** 2700	**As** 610	**Se** 688	**Br** 58,2	**Kr** -153,2
Rb 688	**Sr** 1380	**Y** 3200	**Zr** 3580	**Nb** 4930	**Mo** 5560	**Tc** 4900	**Ru** 4900	**Rh** 4500	**Pd** 3980	**Ag** 2212	**Cd** 765	**In** 2075	**Sn** 2270	**Sb** 1440	**Te** 990	**I** 184,5	**Xe** -109,1
Cs 666	**Ba** 1500	**La** 3469	**Hf** 5400	**Ta** 6100	**W** 5900	**Re** 5900	**Os** 5500	**Ir** 5300	**Pt** 4530	**Au** 2966	**Hg** 3565	**Tl** 1457	**Pb** 1737	**Bi** 1627	**Po** 962	**At** (380)	**Rn** -62
Fr (680)	**Ra** 1140	**Ac** 3027															

Ce 3468	**Pr** 3127	**Nd** 3027	**Pm** 2730	**Sm** 1900	**Eu** 1439	**Gd** 3000	**Tb** 2800	**Dy** 2600	**Ho** 2600	**Er** 2900	**Tm** 1727	**Yb** 1427	**Lu** 3327
Th 4200	**Pa** -	**U** 3818	**Np** -	**Pu** 3235	**Am** 2607	**Cm** -	**Bk** -	**Cf** -	**Es** -	**Fm** -	**Md** -	**No** -	**Lr** -

CHƯƠNG VI

NHIỆT HÓA HỌC VÀ NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

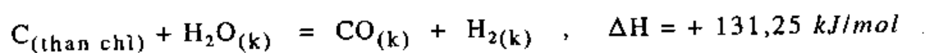
Nhiệt phản ứng

Quá trình hóa học cũng như quá trình biến hóa vật lí của chất (như bay hơi, nóng chảy, ngưng tụ v.v...) luôn luôn kèm theo hiện tượng phát ra hay thu vào một năng lượng ở dạng này hoặc dạng khác (thường nhất là ở dạng nhiệt). Để so sánh những biến đổi năng lượng dưới dạng nhiệt trong phản ứng hóa học, người ta dùng đại lượng *nhiệt phản ứng*, tức là lượng nhiệt phát ra hay thu vào trong một phản ứng hóa học. Ngành hóa học nghiên cứu về nhiệt của phản ứng hóa học và nhiệt của các quá trình biến hóa chất từ trạng thái tập hợp này sang trạng thái tập hợp khác hoặc từ dạng tinh thể này sang dạng tinh thể khác được gọi là *ngành nhiệt hóa học*.

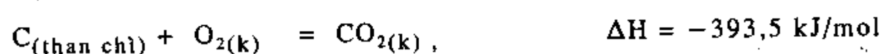
Lượng nhiệt của một phản ứng hóa học thường được kí hiệu là Q. Đối với các phản ứng, trong đó có sự biến đổi thể tích thường thấy khi có chất khí tham gia, ta cần phân biệt nhiệt của phản ứng được đo ở áp suất không đổi (kí hiệu là ΔH) với nhiệt của phản ứng được đo ở thể tích không đổi (kí hiệu là ΔU). Trên thực tế ta thường hay gặp những phản ứng xảy ra ở áp suất không đổi.

Trong phương trình của phản ứng hóa học, nhiệt được phát ra, tức là nhiệt mà hệ mất đi khi phản ứng phát nhiệt, mang dấu âm ($\Delta H < 0$), còn nhiệt thu vào, tức là nhiệt mà hệ lấy từ bên ngoài khi phản ứng thu nhiệt, mang dấu dương ($\Delta H > 0$).

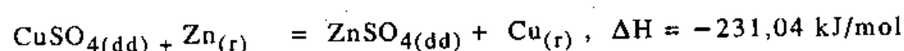
Ví dụ. Trong ba phản ứng sau đây, phản ứng thứ nhất là phản ứng thu nhiệt và hai phản ứng sau là phản ứng phát nhiệt :



$$C_{(than\ chì)} + H_2O_{(k)} = CO_{(k)} + H_{2(k)}, \quad \Delta H = +131,25\ kJ/mol$$



$$C_{(than\ chì)} + O_{2(k)} = CO_{2(k)}, \quad \Delta H = -393,5\ kJ/mol$$



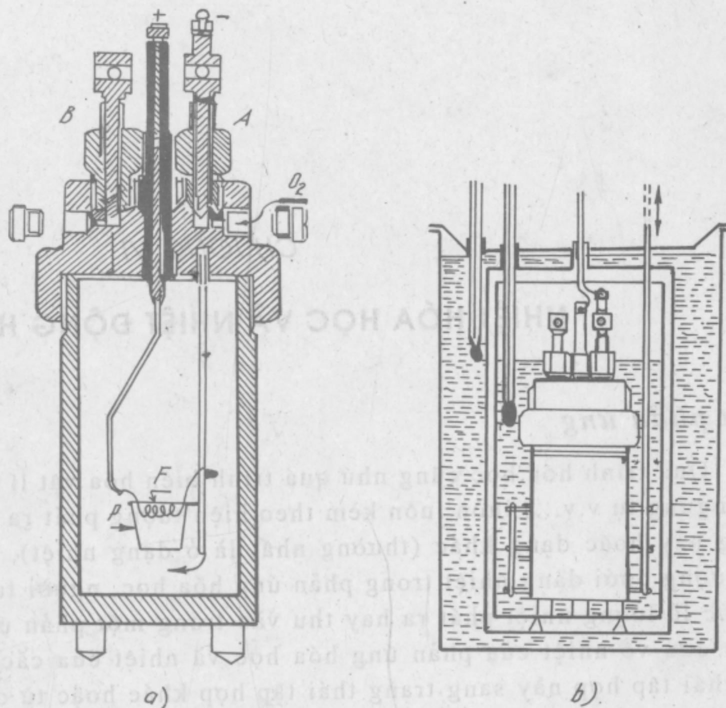
$$CuSO_{4(dd)} + Zn_{(r)} = ZnSO_{4(dd)} + Cu_{(r)}, \quad \Delta H = -231,04\ kJ/mol$$

Phản ứng thứ nhất có nghĩa là 12,01*g* than chì tác dụng với 18*g* hơi nước ở áp suất không đổi tạo nên 28,01*g* khí CO và 2,016 *g* khí H_2 và thu vào một lượng nhiệt 131,25 *kJ*.

Phản ứng thứ hai có nghĩa là 12,01*g* than chì tác dụng ở áp suất không đổi với 32*g* khí oxi tạo nên 44,01*g* khí cacbonic (hay 22,4*l* CO_2 ở 0°*C* và 1*atm*) và phát ra 393,5*kJ*.

Trong phản ứng thứ ba, kí hiệu (dd) chỉ chất ở dạng dung dịch loãng trong nước (dung dịch phải loãng đến mức khi cho thêm nước vào, trong dung dịch đó không xẩy ra hiện tượng phát nhiệt hay thu nhiệt).

Để đo nhiệt phản ứng, nhất là *nhiệt đốt cháy* của các chất hữu cơ, tức là *lượng nhiệt sinh ra khi đốt cháy hoàn toàn* một mol chất đó, người ta dùng một bình kín, có thành dày làm bằng thép không gỉ, gọi là bom nhiệt lượng kế (Hình 80a).



Hình 80-Nhiệt lượng kế

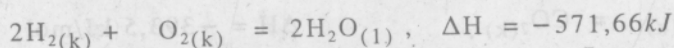
a) Bom nhiệt lượng kế ; b) Bom nhiệt lượng trong nhiệt lương kế

Cân một lượng xác định của chất cần khảo sát, bỏ vào trong một cái nôi con P treo trong bom nhiệt lượng kế. Nạp khí oxi vào bom đến áp suất từ 20 đến 40*atm*. Đốt cháy lượng chất ở trong bom bằng cách cho dòng điện chạy qua sợi dây thép F đặt ở phía trên của nôi. Trong thời gian đốt cháy (sự cháy xẩy ra tức thời), bom nhiệt lượng kế được nhúng trong nhiệt lượng kế đựng nước (Hình 80b). Theo dõi sự tăng nhiệt độ của nước trong nhiệt lượng kế, người ta tính được nhiệt đốt cháy của các chất. Phương pháp này cho phép xác định nhiệt phản ứng ΔU của phản ứng ở thể tích không đổi.

Nhiệt tạo thành của một chất là nhiệt của phản ứng tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất.

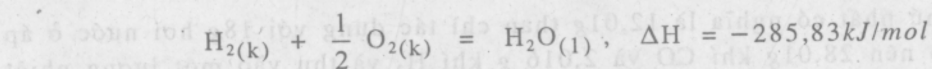
Ví dụ : Nhiệt tạo thành của khí cacbonic chính là nhiệt của phản ứng thứ hai trên đây ($\Delta H = -393{,}5\ kJ/mol$).

Nhiệt của phản ứng kết hợp giữa hiđro và oxi theo phương trình :



$$2H_{2(k)} + O_{2(k)} = 2H_2O_{(l)}\ ,\quad \Delta H = -571{,}66kJ$$

là $-573{,}6kJ$, nên nhiệt tạo thành của nước từ đơn chất là :



$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} = H_2O_{(l)}\ ,\quad \Delta H = -285{,}83kJ/mol$$

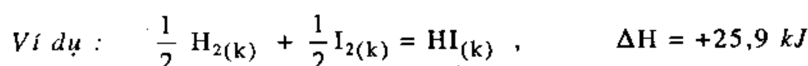
Nhưng không phải tất cả mọi chất đều có thể tổng hợp được từ các đơn chất để có thể đo được nhiệt phản ứng bằng nhiệt lượng kế. Trong những trường hợp đó, người ta phải xác định nhiệt tạo thành của chất bằng phương pháp gián tiếp, nghĩa là tính toán từ nhiệt tạo thành của những chất khác theo phương pháp sau đây.

Các định luật nhiệt hóa học

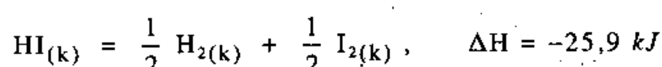
Định luật Lavoadiê và Laplaxơ *(P.S.Laplace) : Lượng nhiệt được hấp thụ khi một chất phân hủy thành nguyên tố bằng lượng nhiệt được phát ra khi tạo thành chất đó từ các nguyên tố.*

Theo định luật, phương trình nhiệt hóa học của một phản ứng có thể viết ngược lại và nhiệt của phản ứng ngược này vẫn giữ nguyên giá trị về số nhưng có dấu ngược lại.

Ví dụ :



$$\frac{1}{2} H_{2(k)} + \frac{1}{2} I_{2(k)} = HI_{(k)}, \qquad \Delta H = +25{,}9\ kJ$$



$$HI_{(k)} = \frac{1}{2} H_{2(k)} + \frac{1}{2} I_{2(k)}, \qquad \Delta H = -25{,}9\ kJ$$

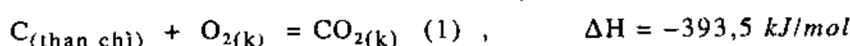
Định luật Hexơ (H.Hess, nhà hóa học người Nga, 1812-1850) : "*Nếu có nhiều cách để chuyển những chất ban đầu thành những chất sản phẩm cuối cùng thì không phụ thuộc vào cách chuyển đó, nghĩa là vào loại phản ứng trung gian, nhiệt tổng cộng của tất cả các quá trình đó sẽ bằng nhau*".

Nói cách khác :

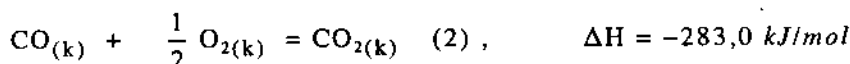
"*Nhiệt của phản ứng hóa học chỉ phụ thuộc vào dạng và trạng thái của các chất đầu và chất cuối chứ không phụ thuộc vào đường đi của quá trình*".

Một kết quả trực tiếp của định luật Hexơ là người ta có thể cộng hay trừ những phương trình nhiệt hóa học như những phương trình đại số. Từ đó có thể tính nhiệt của tất cả mọi phản ứng kể cả nhiệt tạo thành của hợp chất từ nguyên tố.

Ví dụ 1. Biết các nhiệt phản ứng sau đây :



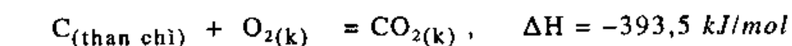
$$C_{(than\ chì)} + O_{2(k)} = CO_{2(k)} \quad (1), \qquad \Delta H = -393{,}5\ kJ/mol$$



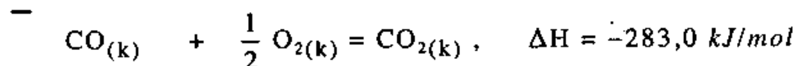
$$CO_{(k)} + \frac{1}{2} O_{2(k)} = CO_{2(k)} \quad (2), \qquad \Delta H = -283{,}0\ kJ/mol$$

ta có thể tính nhiệt tạo thành của CO từ các nguyên tố.

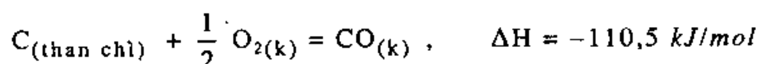
Muốn vậy lấy phương trình phản ứng (1) trừ đi phương trình phản ứng (2) :



$$C_{(than\ chì)} + O_{2(k)} = CO_{2(k)}, \qquad \Delta H = -393{,}5\ kJ/mol$$



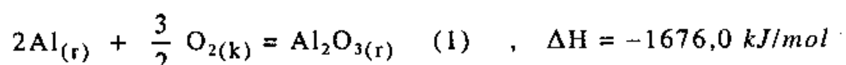
$$-\quad CO_{(k)} + \frac{1}{2} O_{2(k)} = CO_{2(k)}, \qquad \Delta H = -283{,}0\ kJ/mol$$



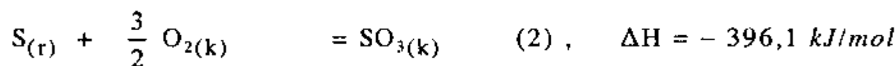
$$C_{(than\ chì)} + \frac{1}{2} O_{2(k)} = CO_{(k)}, \qquad \Delta H = -110{,}5\ kJ/mol$$

ta tìm được nhiệt tạo thành của khí CO từ than chì và khí oxi là $\Delta H = -110{,}5\ kJ/mol$.

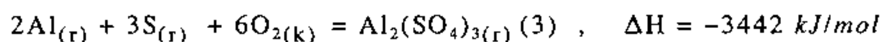
Ví dụ 2. Biết nhiệt tạo thành của những chất sau đây từ nguyên tố :



$$2Al_{(r)} + \frac{3}{2} O_{2(k)} = Al_2O_{3(r)} \quad (1), \qquad \Delta H = -1676{,}0\ kJ/mol$$

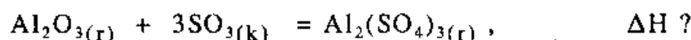


$$S_{(r)} + \frac{3}{2} O_{2(k)} = SO_{3(k)} \quad (2), \quad \Delta H = -396,1\ kJ/mol$$



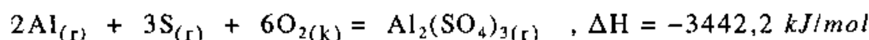
$$2Al_{(r)} + 3S_{(r)} + 6O_{2(k)} = Al_2(SO_4)_{3(r)} \ (3), \quad \Delta H = -3442\ kJ/mol$$

ta có thể tính nhiệt của phản ứng sau :



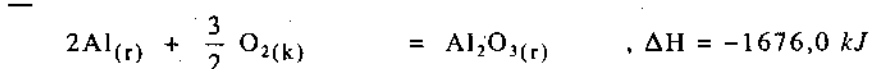
$$Al_2O_{3(r)} + 3SO_{3(k)} = Al_2(SO_4)_{3(r)}, \quad \Delta H\ ?$$

Muốn vậy lấy phương trình (2) nhân với 3 và cộng với phương trình (1) rồi lấy phương trình (3) trừ đi tổng vừa thu được :

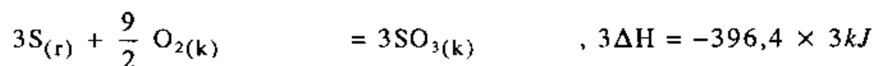


$$2Al_{(r)} + 3S_{(r)} + 6O_{2(k)} = Al_2(SO_4)_{3(r)}, \quad \Delta H = -3442,2\ kJ/mol$$

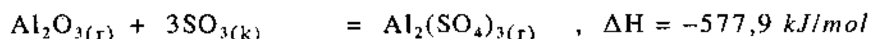
—



$$2Al_{(r)} + \frac{3}{2} O_{2(k)} = Al_2O_{3(r)}, \quad \Delta H = -1676,0\ kJ$$



$$3S_{(r)} + \frac{9}{2} O_{2(k)} = 3SO_{3(k)}, \quad 3\Delta H = -396,4 \times 3kJ$$



$$Al_2O_{3(r)} + 3SO_{3(k)} = Al_2(SO_4)_{3(r)}, \quad \Delta H = -577,9\ kJ/mol$$

Như vậy nhiệt của phản ứng này được tính là :

$$\Delta H = \Delta H_{Al_2(SO_4)_3} - (\Delta H_{Al_2O_3} + 3\Delta H_{SO_3})$$

Qua ví dụ này ta thấy : *nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành của các sản phẩm phản ứng trừ đi tổng nhiệt tạo thành của các chất phản ứng.*

Nhiệt động hóa học

Nhiệt động học là một khoa học nghiên cứu về sự biến hóa dạng năng lượng này thành dạng năng lượng khác và thiết lập các định luật của sự biến hóa đó.

Nhiệt động học đã phát sinh và trở thành một ngành độc lập vào giữa thế kỉ thứ 19 khi người ta nghiên cứu công của máy hơi nước.

Sau đó phạm vi nghiên cứu nhiệt động học được mở rộng hơn nhiều. Hiện nay nhiệt động học nghiên cứu một số lớn những hiện tượng vật lí và hóa học có kèm theo sự biến đổi năng lượng. Chẳng hạn dựa vào những định luật của nhiệt động học, người ta nghiên cứu công của máy sinh hàn, các quá trình trong máy nén, trong động cơ đốt trong và động cơ phản lực, các quá trình xảy ra trong điện phân, trong pin điện và trong phản ứng hóa học. Những nghiên cứu bằng phương pháp nhiệt động học không những chỉ cho phép đưa đến sự cân bằng của năng lượng mà còn xác định chiều hướng và giới hạn mà một quá trình có thể xảy ra trong những điều kiện nhất định. Như vậy nhiệt động học cho phép điều khiển theo ý muốn những quá trình lí hóa học trong sản xuất.

Nhiệt động học căn cứ vào hai nguyên lí cơ bản là nguyên lí thứ nhất và nguyên lí thứ hai. Cả hai nguyên lí đó của nhiệt động học đều là kết quả của sự hệ thống hóa kinh nghiệm rộng lớn của loài người mà cho đến nay trong thực tế chưa có hiện tượng nào mâu thuẫn với chúng.

Nhiệt động học bao gồm :

Nhiệt động học lí học nghiên cứu những định luật chung nhất của sự biến hóa năng lượng.

Nhiệt động học kĩ thuật nghiên cứu sự biến hóa giữa nhiệt và công cơ học sinh ra trong máy nhiệt.

Nhiệt động hóa học nghiên cứu sự biến hóa của các dạng năng lượng khác nhau trong phản ứng hóa học, các quá trình hòa tan, bay hơi, kết tinh, hấp phụ v.v...

Nhiệt động hóa học sử dụng các quan điểm và các kết luận của nhiệt động lí học. Trong nhiệt động hóa học, người ta chỉ xét trạng thái đầu và trạng thái cuối của các hệ hóa học ở trong quá trình biến hóa của chúng và dự đoán biến thiên năng lượng của những quá trình đó độc lập với cách biến đổi tốc độ phản ứng và với bản chất của những sản phẩm trung gian được tạo nên trong phản ứng. Những vấn đề cuối này được nghiên cứu trong *ngành động hóa học*.

Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học

Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học hay còn gọi là định luật bảo toàn năng lượng có thể phát biểu như sau :

"*Năng lượng không tự sinh ra hoặc tự biến mất mà chỉ có thể biến từ dạng này sang dạng khác*".

Khi một dạng năng lượng này xuất hiện thì biến mất một lượng tương đương của dạng năng lượng khác. Vì vậy không thể xây dựng một máy sản ra năng lượng mà không tiêu tốn một dạng năng lượng khác ở bên ngoài. *Động cơ vĩnh cửu như thế là không có.*

Bằng những thí nghiệm rất cẩn thận, Jun (D,Joule) đã chứng minh rằng khi biến một lượng xác định năng lượng cơ hay điện thành nhiệt thì luôn luôn sinh ra cùng một lượng nhiệt như nhau. Năng lượng cơ học và điện thường được đo bằng đơn vị Jun *(J)*, còn năng lượng nhiệt được đo bằng đơn vị calo (*cal*). Giữa hai đơn vị này có một mối liên hệ gọi là *đương lượng cơ học của năng lượng* : $1cal = 4{,}184J$.

Chúng ta thấy rằng định luật Hexơ cũng như định luật nhiệt hóa học khác đều có thể rút ra từ nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học. Giả sử khi biến trực tiếp chất A thành chất Z sinh ra một lượng nhiệt là Q_1. Nếu chất A có thể biến thành chất Z bằng một quá trình khác gồm 3 giai đoạn : A → B, B → C và C → Z ; trong mỗi giai đoạn đó sinh ra một nhiệt phản ứng q_1, q_2, q_3 tương ứng, nghĩa là quá trình này sinh ra một lượng nhiệt $Q_2 = q_1 + q_2 + q_3$. Nhất thiết phải có : $Q_1 = Q_2$. Nếu Q_2 lớn hơn Q_1 chẳng hạn, thì khi biến A → Z quá trình thứ hai vượt quá trình thứ nhất một năng lượng là $Q_2 - Q_1$, nghĩa là năng lượng được tự tạo nên. Điều này không thể xẩy ra.

Nội năng, entanpi và nhiệt dung

Nội năng U. Nội năng của một chất chỉ dự trữ năng lượng của chất đó, bao gồm năng lượng của tất cả các dạng chuyển động của nguyên tử (tịnh tiến, quay, dao động), của electron và hạt nhân, năng lượng chứa đựng trong hạt nhân nguyên tử và các dạng năng lượng khác không kể động năng của chất và thế năng của nó ở trong trọng trường.

Nhiệt động học dùng khái niệm nội năng nhưng không chú ý đến các năng lượng thành phần trong nội năng. Người ta không xác định được giá trị tuyệt đối của nội năng, nhưng dựa vào năng lượng được phát ra hay thu vào của một hệ người ta có thể suy ra một cách chính xác *độ biến thiên nội năng ΔU* của hệ khi chuyển từ trạng thái này có nội năng U_1 sang trạng thái khác có nội năng U_2, $\Delta U = U_2 - U_1$.

Nếu truyền một nhiệt lượng Q cho một hệ nào đó, trong trường hợp chung, lượng nhiệt đó sẽ dùng để làm tăng nội năng của hệ một đại lượng ΔU và làm một công A nào đó. Ví dụ khi truyền một lượng nhiệt cho khí đựng trong xilanh ở dưới một pittông, một mặt khí được đốt nóng (tăng nội năng) và mặt khác khí sẽ dãn nở, nghĩa là làm một công nâng pittông lên :

$$Q = \Delta U + A$$

hoặc $$^* \Delta U = Q - A$$

Công dãn nở $A = P\Delta V$, trong đó P là áp suất và ΔV là độ biến thiên của thể tích ($\Delta V = V_2 - V_1$).

Như vậy *trong một hệ bất kì, biến thiên nội năng ΔU bằng lượng nhiệt Q truyền cho hệ trừ đi công A mà hệ thực hiện*. Đây cũng là một trong những cách phát biểu nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học.

Những phản ứng hóa học thường xảy ra hoặc ở thể tích không đổi hoặc ở áp suất không đổi.

Khi truyền một lượng nhiệt Q cho một hệ, trong trường hợp thể tích của hệ không thay đổi, nghĩa là $A = P\Delta V = 0$, lượng nhiệt được truyền đó chỉ làm tăng nội năng của hệ :

$$\Delta U = Q_V$$

Q_V là nhiệt của phản ứng xảy ra khi thể tích không đổi. ΔU là biến thiên nội năng của hệ phản ứng.

Những phản ứng được thực hiện trong bom nhiệt lượng kế, những phản ứng xảy ra giữa các chất rắn hay các chất lỏng mà không sinh ra chất khí đều thực tế không có sự biến đổi thể tích.

Tuy nhiên các phản ứng hóa học thường không phải được thực hiện ở thể tích không đổi mà ở áp suất không đổi của khí quyển là 1*atm*.

Entanpi H. Trong trường hợp ở áp suất không đổi ta có :

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V$$

mà : $$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

nên : $$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

hoặc : $$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Biểu thức trong dấu ngoặc của phương trình :

$$U + PV = H$$

---

* Trong một số sách giáo khoa nước ngoài, đẳng thức trên đây được viết là : $\Delta U = Q + A$ với quy ước : $A = -P\Delta V$.

được gọi là entanpi (tiếng Hi lạp, *enthalpein* có nghĩa là đốt nóng). Entanpi H cũng là một tính chất đặc trưng nữa của chất, nó liên hệ với nội năng U bởi biểu thức trên :

Vậy : $$Q_p = H_2 - H_1$$

$$Q_p = \Delta H$$

Q_p là nhiệt của phản ứng xảy ra ở áp suất không đổi, ΔH là biến thiên entanpi của hệ phản ứng. Như vậy khi phản ứng được thực hiện ở áp suất không đổi, lượng nhiệt truyền cho hệ được dùng để làm tăng entanpi H của hệ.

Nhiệt dung. Nhiệt dung của một chất, như đã biết, là lượng nhiệt cần dùng để nâng cao nhiệt độ của chất lên thêm 1°. Nhiệt dung của 1*g* chất gọi là *nhiệt dung riêng*. Nhiệt dung của một mol chất gọi là *nhiệt dung mol* (hoặc gọi riêng là *nhiệt dung nguyên tử* hay *nhiệt dung phân tử* tùy theo mol đó là mol nguyên tử hay mol phân tử). Người ta phân biệt nhiệt dung mol ở áp suất không đổi C_p và nhiệt dung mol ở thể tích không đổi C_V. Các khí lí tưởng có hiệu giữa C_p và C_V như nhau : $C_p - C_v = R$.Còn đối với các khí thực, hiệu đó khác nhau. Đối với chất rắn và chất lỏng C_p và C_v có giá trị gần bằng nhau.

Theo định nghĩa nhiệt dung ở áp suất không đổi là :

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT}$$

và nhiệt dung ở thể tích không đổi là :

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT}$$

mà : $$Q_p = \Delta H \text{ và } Q_V = \Delta U$$

nên : $$C_p = \frac{dH}{dT} \text{ và } C_V = \frac{dU}{dT}$$

Quan hệ giữa biến thiên nội năng ΔU và biến thiên entanpi ΔH của phản ứng. Trong những phản ứng phát nhiệt, nhiệt được hệ phát ra, tức là nội năng U và entanpi H của hệ giảm xuống, nên ΔU và ΔH đều âm. Ngược lại trong phản ứng thu nhiệt, nhiệt được hệ hấp thụ vào, tức là nội năng U và entanpi H của hệ tăng lên, nên ΔU và ΔH đều dương.

Trong những phản ứng chỉ có chất rắn và chất lỏng tham gia, sự biến đổi thể tích là không đáng kể. Nếu những phản ứng đó thực hiện ở áp suất tương đối bé, như áp suất thường của khí quyển chẳng hạn, PΔV sẽ rất bé và ΔH ~ ΔU.

Trong những phản ứng có chất phản ứng hay sản phẩm phản ứng là chất khí. ΔH và ΔU có thể khác nhau.

Vì rằng đối với các khí lí tưởng :

$$PV = nRT$$

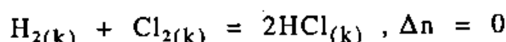
nên : $$P\Delta V = \Delta nRT$$

Δn là độ biến thiên của số mol khí trong phản ứng ở nhiệt độ tuyệt đối T, R là hằng số khí bằng 8,314 *J/mol*. độ.

Vậy : $$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Khi : $\Delta n = 0$ thì $\Delta H = \Delta U$

Ví dụ. Đối với phản ứng :



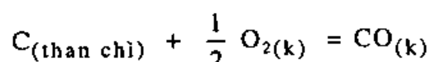
$$H_{2(k)} + Cl_{2(k)} = 2HCl_{(k)}\ ,\ \Delta n = 0$$

Ta có :

$$\Delta H = \Delta U = 92,3\ kJ/mol$$

Khi : $\Delta n > 0$ thì $\Delta H > \Delta U$

Ví dụ. Đối với phản ứng :



$$C_{(than\ chì)} + \frac{1}{2} O_{2(k)} = CO_{(k)}$$

Nhiệt của phản ứng này ở 298^oK và $1atm$ là $\Delta H = -110,524KJ$. Tính ΔU của phản ứng đó nếu một mol than chì có thể tích là $0,0053l$.

Trong phản ứng này $\Delta n = \frac{1}{2}$ nên $\Delta V = \frac{22,4}{2} = 11,2l$, sự biến đổi thể tích này lớn hơn nhiều so với sự giảm thể tích do than chì biến mất (0,0053) nên có thể bỏ qua sự giảm thể tích này.

Ta có : $$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

hay : $$-110,524 = \Delta U + \frac{1 \times 8,314 \times 298}{2x1000}$$

$$\Delta U = -110,524 - 1,237$$

Vậy : $$\Delta U = -111,762\ kJ/mol$$

Như vậy trong trường hợp này, ΔH và ΔU của phản ứng khác với nhau một giá trị trên $1kJ/mol$.

Đa số phản ứng hóa học được thực hiện ở áp suất không đổi cho nên sau này chúng ta xét chủ yếu biến thiên entanpi ΔH của phản ứng. Ngay đối với nhiệt phản ứng. ΔU xác định ở thể tích không đổi, người ta cũng chuyển nó thành nhiệt phản ứng ΔH ở áp suất không đổi.

Xác định nhiệt phản ứng.

Các chất khác nhau có entanpi (cũng như nội năng) khác nhau. Do đó trong bất kì phản ứng nào, entanpi của sản phẩm phản ứng phải khác với entanpi của chất phản ứng.

Nhiệt của một phản ứng ở áp suất không đổi (hay entanpi phản ứng) *ở một nhiệt độ xác định bằng tổng entanpi của các sản phẩm phản ứng trừ đi tổng entanpi của các chất phản ứng :*

$$\Delta H = \Sigma H_{(sản\ phẩm)} - \Sigma H_{(chất\ phản\ ứng)}$$

Cũng như nội năng, người ta không xác định được giá trị tuyệt đối của entanpi H của chất mà dựa vào năng lượng phát ra hay thu vào của hệ người ta suy ra chính xác độ biến thiên entanpi ΔH của hệ khi chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác.

Đối với các khí, trạng thái chuẩn là trạng thái của khí lí tưởng ở áp suất 1*atm*. Đối với các chất rắn và chất lỏng, trạng thái chuẩn là trạng thái của chất tinh khiết. Nhiệt độ thường được lấy là 25°*C* = 298°*K*. Đối với chất rắn, trạng thái chuẩn còn là dạng đa hình bền ở nhiệt độ đó. Entanpi của một chất được tính đối với một mol chất. Biến thiên entanpi tính được từ entanpi của các chất ở điều kiện chuẩn được gọi là biến thiên entanpi chuẩn và được kí hiệu là ΔH^o hoặc khi chú ý cả nhiệt độ nữa thì được kí hiệu là ΔH^o_{298}. Như vậy entanpi của chất chính là entanpi tạo thành của chất. *Entanpi tạo thành của chất hay nhiệt tạo thành (ở áp suất không đổi) của chất là nhiệt phản ứng (entanpi phản ứng ΔH) của phản ứng tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất ở trạng thái chuẩn.* Theo định nghĩa này thì entanpi của các đơn chất ở trạng thái chuẩn bằng số không.

Bảng 31 ghi entanpi tạo thành chuẩn ΔH^o của một số chất.

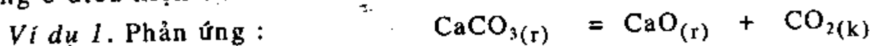
Bảng 31

Entanpi tạo thành chuẩn ΔH^o_{298} của một số chất (*kJ/mol*)

Chất	ΔH^o_{298}, *kJ/mol*	Chất	ΔH^o_{298}, *kJ/mol*
Al (k)	326,3	H_2O (l)	– 285,83
Al^{3+} (k)	– 530,0	H_2SO_4 (l)	– 814,2
Al_2O_3 (r)	– 1676	K^+ (dd)	– 251,2
$Al_2(SO_4)_3$ (r)	– 3442,2	KCl (r)	– 435,9
C (kim cương)	1,828	$KClO_3$ (r)	– 391,2
CH_4 (k)	– 74,86	KNO_3 (r)	– 493,2
CO (k)	– 110,5	KOH (r)	– 425,8
CO_2 (k)	– 393,5	$MgSO_4$ (r)	– 1301,4
$CaCO_3$ (r)	– 1206,9	$MgSO_4.7H_2O$ (r)	– 3384
$CaCl_2$ (r)	– 796,3	N (k)	472,4
CaF_2 (r)	– 1220,5	NO (k)	90,25
CaO (r)	– 635,5	NO_2 (k)	33
$Ca(OH)_2$ (r)	– 986,8	NO_3^- (dd)	– 207,5
Cl (k)	121,3	Na (k)	108,3
Cl^-(k)	– 233,6	Na^+ (k)	606,1
Cl^- (dd)	– 167,2	NaCl (r)	– 411,1
H (k)	217,98	NaOH (r)	– 425,6
H^+ (k)	1536,2	Na_2SO_4 (r)	–1384,6
H^+ (dd)	0	O (k)	246,8
HBr (k)	– 35,98	O_3 (k)	142,3
HCl (k)	– 92,3	OH^-(dd)	230,2
HF (k)	– 288,6	S (đơn tà)	0,30
HI (k)	25,9	SO_2 (k)	– 296,9
H_3N (k)	– 46,19	SO_3 (k)	– 396,1
HNO_3 (l)	– 174,1	SO_3 (l)	439,0
H_2O (k)	– 241,82	ZnO (r)	– 350,8

Dựa vào nhiệt tạo thành chuẩn của các chất. Chúng ta tính được nhiệt của các phản ứng ở điều kiện chuẩn.

Ví dụ 1. Phản ứng :



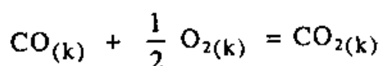
$CaCO_{3(r)} = CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$

Với ΔH^o_{298} của các chất là : $-1206,9$ $\quad -635,5$ $\quad -393,5$ *kJ/mol*

sẽ có nhiệt phản ứng là :

$$\Delta H^o_{298} = (-635,5 - 393,5) - (-1206,9) = 177,9 \ kJ/mol$$

Ví dụ 2. Phản ứng :



$$CO_{(k)} + \frac{1}{2} O_{2(k)} = CO_{2(k)}$$

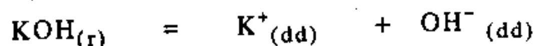
Với ΔH^o_{298} của các chất :

$-110,5$ $\quad 0$ $\quad -393,5$ *kJ/mol*

Sẽ có nhiệt phản ứng là :

$$\Delta H^o_{298} = -393,5 - (-110,5 + 0) = -283 \ kJ/mol$$

Ví dụ 3. Tương tự như trên, chúng ta có thể tính nhiệt hòa tan ΔH của chất trong nước. Chẳng hạn như khi hòa tan trong nước KOH phân li hoàn thành ion theo quá trình:



$$KOH_{(r)} = K^+_{(dd)} + OH^-_{(dd)}$$

ΔH^o_{298} của các chất là :

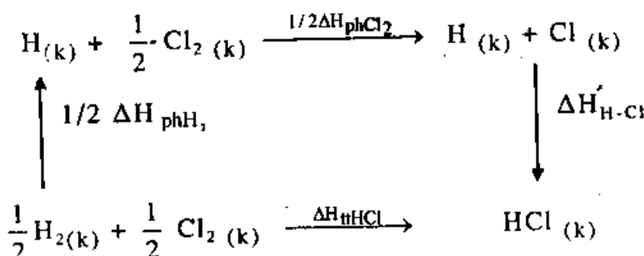
$-425,8$ $\quad -251,2$ $\quad -230,2$ *kJ/mol*

Vậy nhiệt hòa tan của KOH trong nước là :

$$\Delta H^o_{298} = (-251,2 - 230,2) - (-425,8) = -55,6 \ kJ/mol$$

Ví dụ 4 : Tính năng lượng liên kết E_{H-Cl} ($E_{H-Cl} = -\Delta H_{H-Cl}$ vì ΔH_{H-Cl} là năng lượng phát ra khi tạo thành liên kết H – Cl) trong phân tử HCl khi biết nhiệt tạo thành $\Delta H_{tt\,HCl}$ là -92,3 *kJ/mol* và các năng lượng phân hủy thành nguyên tử ΔH_{phH_2} (tức năng lượng liên kết E_{H-H}) là 435,95 *kJ/mol* và ΔH_{phCl_2}(tức năng lượng liên kết E_{Cl-Cl}) là 242,6*kJ/mol*.

Sự tạo thành phân tử HCl từ các đơn chất gồm giai đoạn phân hủy các phân tử H_2 và Cl_2 thành nguyên tử và giai đoạn tạo thành phân tử HCl từ các nguyên tử có thể được biểu diễn theo sơ đồ :



Theo định luật Hexơ ta có :

$$\Delta H_{ttHCl} = \frac{1}{2}\Delta H_{phH_2} + \frac{1}{2}\Delta H_{phCl_2} + \Delta H_{H-Cl}$$

$$\Delta H_{H-Cl} = \Delta H_{tt\,HCl} - \frac{1}{2}\Delta H_{phH_2} - \frac{1}{2}\Delta H_{phCl_2}$$

$$\Delta H_{H-Cl} = -92,30 - (217,98 + 121,30)$$

$$\Delta H_{H-Cl} = -431,58\ kJ/mol$$

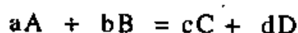
và năng lượng liên kết E_{H-Cl} là 431,58 *kJ/mol.*

Như vậy năng lượng phát ra khi tạo thành liên kết H–Cl trong một mol HCl (431,58 *kJ/mol*) vượt năng lượng cần thiết để làm đứt các liên kết H–H và Cl–Cl trong $\frac{1}{2}$ mol H_2 (217,98 *kJ/mol*) và $\frac{1}{2}$ mol Cl_2 (121,30 *kJ/mol*) nên sự tạo thành HCl từ các đơn chất là quá trình phát nhiệt.

Sự phụ thuộc của nhiệt phản ứng vào nhiệt độ và áp suất

Trên đây chúng ta chỉ mới chú ý đến giá trị của ΔH ở một nhiệt độ. Nhưng ΔH biến đổi theo nhiệt độ. Dưới đây ta sẽ thấy việc ΔH không phụ thuộc vào đường đi của phản ứng chứng tỏ rằng ΔH phụ thuộc vào nhiệt độ.

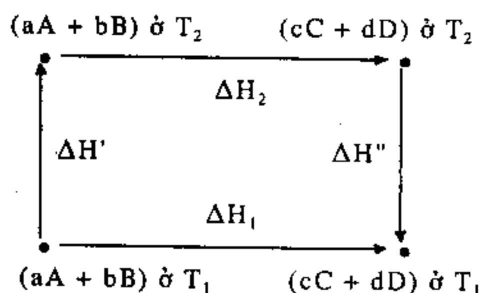
Xét phản ứng tổng quát :



$$aA + bB = cC + dD$$

Việc chuyển các chất phản ứng thành sản phẩm phản ứng ở nhiệt độ T_1 có thể thực hiện bằng một trong hai cách trình bày trên hình 81.

Giả sử ΔH_1 là biến thiên entanpi khi các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng ở nhiệt độ T_1. Chúng ta muốn tìm ΔH_2 là nhiệt của phản ứng khi được thực hiện ở nhiệt độ T_2.



Hình 81-Hai cách chuyển chất phản ứng thành sản phẩm

Nhìn vào sơ đồ ở trên hình vẽ và vì ΔH không phụ thuộc vào đường đi nên ta có:

$$\Delta H_1 = \Delta H' + \Delta H_2 + \Delta H''$$

ΔH' là biến thiên entanpi của các chất phản ứng khi được chuyển từ T_1 đến T_2 ở áp suất không đổi và ΔH" là biến thiên entanpi của các sản phẩm phản ứng khi được chuyển từ T_2 đến T_1 ở áp suất không đổi.

Tổng nhiệt dung của các chất phản ứng là :

$$C_p\ (\text{chất phản ứng}) = aC_p\ (\text{chất A}) + bC_p\ (\text{chất B})$$

Nên ta có : $$\Delta H' = \int_{T_1}^{T_2} C_p \text{ (chất phản ứng) } dT$$

Tương tự như vậy :

$$C_p \text{ (sản phẩm)} = cC_p\text{(chất C)} + dC_p \text{ (chất D)}$$

$$\Delta H'' = \int_{T_2}^{T_1} C_p \text{ (sản phẩm)} dT$$

Chỉ còn ΔH_2 là chưa biết :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H'' - \Delta H'$$

nghĩa là : $$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \int_{T_2}^{T_1} C_p \text{ (sản phẩm)} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p \text{ (chất phản ứng)} dT$$

Ta có thể đổi dấu của số hạng thứ hai ở trong vế phải khi đảo ngược giới hạn của tích phân.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p \text{ (sản phẩm)} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p \text{ (chất phản ứng)} dT$$

Nếu cho : $$\Delta C_p = C_p\text{(sản phẩm)} - C_p\text{(chất phản ứng)}$$

$$\Delta C_p = cC_p \text{ (chất C)} + dC_p\text{(chất D)} - aC_p\text{(chất A)} - bC_p\text{(chất B)}.$$

ta có thể tổ hợp hai tích phân trên lại với nhau và có :

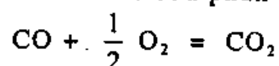
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT$$

Đây là *phương trình Kiếcsôp* (R.Kirchhoff, nhà vật lí người Đức, 1824-1887).

Đến đây chúng ta thấy rằng sự chênh lệch giữa ΔH ở hai nhiệt độ phụ thuộc vào sự khác nhau giữa nhiệt dung của các sản phẩm phản ứng và nhiệt dung của các chất phản ứng. Sự khác nhau về nhiệt dung thường rất bé và ở trong khoảng nhiệt độ T_1 - T_2 không lớn, ΔC_p có thể coi như không đổi. Lúc đó phương trình có dạng :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

Ví dụ. Tìm ΔH ở 398 °*K* của phản ứng :



$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$$

Khi biết ΔH^o_{298} = 283,0 *kJ/mol* và nhiệt dung phân tử đẳng áp C_p của các chất CO, O_2 và CO_2 là 6,97, 7,05 và 8,06 *cal/mol.độ* tương ứng.

Trước hết ta cần tính ΔC_p :

$$\Delta C_p = 8,96 - 6,97 - \frac{7,05}{2} = 1,53\ cal/mol = 6,48\ J/mol$$

Theo phương trình trên ta có :

$$\Delta H_{398} = \Delta H_{298} + \Delta C_p\ (398 - 298)$$

$$\Delta H_{398} = -283,0 - 0,648 = -283,648\ kJ/mol$$

Như vậy ở nhiệt độ cao ΔH của phản ứng chỉ tăng lên chút ít.

Áp suất có ảnh hưởng ít hơn đối với sự biến đổi của nhiệt phản ứng. Ví dụ những nhiệt của phản ứng tổng hợp NH_3 từ các đơn chất ở áp suất 1*atm* và áp suất 500*atm* chỉ khác nhau khoảng 5%.

Nguyên lí thứ hai của nhiệt động học

Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học đã được phát biểu rằng sự biến hóa dạng năng lượng này thành dạng năng lượng khác tuân theo định luật đương lượng : *"Khi một dạng năng lượng này biến mất thì xuất hiện một lượng tương đương của dạng năng lượng khác"*. Nhưng thực nghiệm chứng tỏ rằng tất cả mọi dạng năng lượng (cơ, điện, hóa học) có thể biến hoàn toàn thành nhiệt, còn *nhiệt không thể biến hoàn toàn thành năng lượng cơ, điện, hóa học... mà luôn luôn còn lại một lượng không thể biến thành dạng năng lượng khác được*. Như vậy về mặt này, nhiệt là một dạng thấp của năng lượng vì trong những điều kiện nhất định nó chỉ biến được một phần thành năng lượng cơ hay điện.

Đó là nội dung của nguyên lí thứ hai của nhiệt động học. Nguyên lí này còn có thể được phát biểu một cách khác : *"Nhiệt không thể tự ý truyền từ vật lạnh sang vật nóng"*.

Nếu lấy một thanh kim loại, đốt nóng một đầu, sau một lúc nhiệt sẽ lan truyền khắp cả thanh đó, người ta nói rằng thanh kim loại đã đạt được một trạng thái cân bằng nhiệt. Nhưng quá trình ngược lại thì không xảy ra được.

Đại dương dù là một nguồn nhiệt khổng lồ nhưng nhiệt của nó không thể dùng trực tiếp để chạy động cơ của tàu thủy để biến thành năng lượng cơ học nếu không có một cơ chế nào để sinh ra công. Nguyên lí thứ hai của nhiệt động học khẳng định điều đó.

Trong quá trình nhiệt, công cơ học chỉ có thể được thực hiện khi nhiệt được truyền từ vật nóng sang vật lạnh. Nếu lấy thanh kim loại trên đây sau khi đã có nhiệt độ đồng đều ở khắp cả thanh và giả sử thanh đó được cô lập về nhiệt với môi trường bên ngoài, muốn chuyển thanh đó trở lại trạng thái ban đầu, nghĩa là có nhiệt độ ở hai đầu không bằng nhau, thì điều đó chỉ có thể thực hiện được bằng một tác dụng bên ngoài. Ví dụ có một máy nào đó lấy được nhiệt của một đầu thanh kim loại, biến nhiệt thành năng lượng cơ học rồi bằng ma sát chuyển năng lượng cơ học thành nhiệt và truyền cho đầu kia. Như vậy máy đó cần thiết phải tiêu thụ một năng lượng (điện hay cơ).

Dựa vào thực tế trên đây, người ta chia các quá trình mà một hệ nào đó trải qua khi chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác ra làm hai loại : quá trình thuận nghịch và quá trình không thuận nghịch. Trong *những quá trình thuận nghịch*, hệ đi qua những trạng thái cân bằng kế tiếp nhau và rất gần với nhau. Qua những quá trình không

thuận nghịch tự phát xẩy ra, hệ đi gần tới trạng thái cân bằng. Quá trình thuận nghịch tiêu thụ năng lượng và ở trạng thái cân bằng không có một biến đổi nào về tính chất của hệ theo thời gian.

Entropi

Như đã nói ở trên, một hệ chỉ có thể thực hiện công khi chuyển từ nhiệt độ T_2 cao hơn về nhiệt độ T_1 thấp hơn. Một hệ quả quan trọng của nguyên lí thứ hai của nhiệt động học là công cực đại có thể được thực hiện trong điều kiện của quá trình thuận nghịch không những phụ thuộc vào hiệu của các nhiệt độ T_2 và T_1 mà còn phụ thuộc vào nhiệt độ T_2 nữa. Bởi vậy người ta đã nghiên cứu để xác định mối liên quan giữa lượng nhiệt Q mà hệ phát ra hay thu vào và nhiệt độ T tại đó xẩy ra sự trao đổi nhiệt. Điều này đưa đến một đại lượng nhiệt động mới của chất gọi là *entropi* S, ngoài nội năng U và entropi H đã biết. Entropi chỉ một tính chất nữa của chất. Trong quá trình thuận nghịch, khi có cân bằng, entropi của hệ là không đổi, còn trong quá trình không thuận nghịch tự phát xẩy ra ở trong những hệ mà không trao đổi nhiệt với bên ngoài entropi tăng lên.

Biến thiên entropi ΔS của hệ trong quá trình thuận nghịch được tính theo phương trình :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

Q là lượng nhiệt mà hệ phát ra hay thu vào trong quá trình thuận nghịch ở nhiệt độ T, ΔS là biến thiên entropi của hệ.

Muốn tính entropi của chất, cần có những dữ kiện thực nghiệm dùng để tính nội năng của chất. Đó là nhiệt dung và nhiệt chuyển các trạng thái tập hợp. Vì vậy nếu có những dữ kiện để tính nội năng của hệ là có thể tính được entropi của hệ đó.

Sau đây là vài ví dụ tính biến thiên entropi của quá trình nóng chảy và quá trình đun sôi chất theo phương trình trên đây.

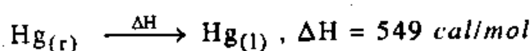
Ví dụ 1 : Tính biến thiên entropi của quá trình nước đá biến thành nước lỏng biết rằng nhiệt nóng chảy ΔH của nước đá là 6019,2 *J/mol* .

Áp dụng phương trình tính ΔS trên đây ta có $Q = \Delta H_{nóngchảy}$ của nước đá $T = 273\ ^oK$ là nhiệt độ nóng chảy của nước đá :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{nóngchảy}}{T_{nóngchảy}} = \frac{6019{,}2}{273} = 22\ J/mol.độ$$

hoặc ΔS = 22 đơn vị entropi (đơn vị entropi là *J/mol .độ*).

Ví dụ 2 : Nhiệt nóng chảy của thủy ngân là 549 *cal/mol* và nhiệt độ nóng chảy của thủy ngân là -39°*C* . Tính biến thiên entropi của quá trình nóng chảy thủy ngân.

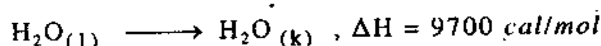


$$Hg_{(r)} \xrightarrow{\Delta H} Hg_{(l)},\ \Delta H = 549\ cal/mol$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{nóngchảy}}{T_{nóngchảy}} = \frac{549}{273-39} = 2{,}33\ cal/mol.độ$$

hay ΔS = 9,73 *J/mol.độ* = 9,73 đơn vị entropi.

Ví dụ3 : Nhiệt bay hơi của nước ở áp suất của khí quyển là 9700*cal/mol*. Tính biến thiên entropi của quá trình sôi của nước.



$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(k)}\ ,\ \Delta H = 9700\ cal/mol$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{bayhơi}}{T_{sôi}} = \frac{9700}{273+100} = 25,7\ cal/mol.độ$$

hay ΔS = 107,4 *J/mol .độ* = 107,4 đơn vị entropi.

Tuy nhiên phương trình tính ΔS trên đây không cho thấy ý nghĩa vật lí của entropi là một tính chất của chất. Có thể nói những quá trình nóng chảy, bay hơi, thăng hoa, ngưng tụ v.v... là kết quả đồng thời của hai hiện tượng : truyền năng lượng và biến đổi trật tự sắp xếp của các hạt chất.Vì có khả năng chuyển động hỗn loạn, các hạt có thể khuếch tán và trộn lẫn với nhau. Nói khác đi, hệ có xu hướng chuyển từ trạng thái ít hỗn loạn sang trạng thái hỗn loạn nhiều hơn. *Entropi chính là thước đo mức độ hỗn loạn của trạng thái của hệ.*Thật vậy entropi không những tăng lên khi nhiệt độ tăng mà cả khi chất rắn nóng chảy (hay thăng hoa) và khi chất lỏng sôi, nghĩa là khi chất được chuyển từ trạng thái có năng lượng thấp sang trạng thái có năng lượng cao. Quá trình dãn nở của các chất, quá trình hòa tan tinh thể và những phản ứng hóa học khi xẩy ra có làm tăng thể tích (ví dụ như phản ứng phân hủy) đều làm tăng entropi của hệ vì làm tăng độ hỗn loạn của các hạt ở trong hệ. Ngược lại những quá trình làm tăng tính trật tự của các hạt như làm lạnh, hóa rắn, ngưng tụ, nén, kết tinh từ dung dịch, phản ứng hóa học làm giảm thể tích (ví dụ như phản ứng trùng hợp) đều làm giảm entropi của hệ.

Dựa vào *định luật Necstơ* (W.Nernst, 1864 - 1941, nhà hóa lí người Đức, giải thưởng Nobel về hóa học năm 1920) : "*entropi của tất cả các chất tinh khiết (dạng tinh thể) ở không độ tuyệt đối đều bằng số không*" (Đây là *nguyên lí thứ ba của nhiệt động học*), người ta có thể xác định giá trị tuyệt đối của entropi S của bất kì chất nào. Ngoài việc đo nhiệt dung riêng của chất và các nhiệt chuyển trạng thái tập hợp như đã nói trên đây, entropi của chất còn có thể được xác định chính xác dựa vào những dữ kiện phân tích quang phổ.

Cũng như nhiệt tạo thành ΔH, entropi S của chất thường được xác định trong những điều kiện nhất định. Thường người ta lấy giá trị của S ở nhiệt độ 25°*C* = 298°*K* và áp suất 1*atm*, trong đó khí được coi là khí lí tưởng, còn dung dịch được lấy ở nồng độ bằng đơn vị. Entropi trong những điều kiện đó gọi là entropi chuẩn và được kí hiệu là S^o_{298} hoặc thường viết gọn là S^o.

Qua bảng 32 ta thấy rằng đối với một chất, trạng thái khí có entropi lớn hơn trạng thái lỏng và trạng thái lỏng có entropi lớn hơn trạng thái rắn, ví dụ như S^o_{298} của hơi nước là 188,72, của nước lỏng là 70,08 và của nước đá là 39,33 *J/mol* .độ. Than chì với mạng lưới lớp của tinh thể có entropi lớn hơn kim cương có kiến trúc tinh thể đặc biệt rắn chắc. Cùng một trạng thái tập hợp, với phân tử gồm càng nhiều nguyên tử entropi sẽ càng lớn, ví dụ như S^o_{298} của O_3 là 238,8, của O_2 là 205,03 và của O là 160,95*J/mol .độ.*

Bảng 32 ghi các entropi chuẩn S^o của một số chất.

Bảng 32

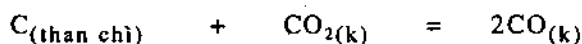
Entropi chuẩn S^o_{298} của một số chất *(J/mol .độ)*

Chất	S^o_{298} *J/mol*.độ	Chất	S^o_{298} *J/mol*.độ	Chất	S^o_{298} *J/mol*.độ
Ag(r)	42,55	Cr_2O_3 (r)	27,15	N_2O_5 (r)	355,7
AgBr (r)	107,1	Fe (r)	60,29	NaCl (r)	72,36
AgCl (r)	96,07	FeS (r)	60,29	Na_2CO_3(r)	136,4
AgI (r)	115,5	Ge (r)	31,1	O (k)	160,95
Al (r)	28,35	H^+(dd)	0,00	O_2 (k)	205,04
AlSb (r)	72,97	H_2 (k)	130,52	O_3 (k)	238,8
$BaCO_3$ (r)	112	HNO_3 (l)	156,6	OH^- (dd)	– 10,88
$BaCl_2$ (r)	126	H_3N (k)	192,6	P (trắng)	41,1
$Ba(NO_3)_2$(r)	214	H_2O (k)	188,72	P (đỏ)	22,8
$BaSO_4$ (r)	132	H_2O (l)	70,08	Pb (r)	64,81
C(kimcương)	2,368	H_2O (r)	39,33	S (k)	167,75
C(than chì)	5,740	H_2SO_4 (l)	156,9	S_2 (k)	228,08
CO (k)	197,54	KCl (r)	82,56	S_6 (k)	377
CO_2 (k)	213,68	$KClO_3$ (r)	142,97	S_8 (k)	444,0
CH_4 (k)	186,19	KOH (r)	79,32	SO_2 (k)	248,1
$CaCl_2$ (r)	113,8	$MgCO_3$(r)	65,7	SO_3 (k)	122
CaO (r)	39,7	MgO (r)	26,9	Sb (r)	45,69
$CaCO_3$ (r)	92,9	N_2 (k)	199,9	Si (r)	18,82
Cl^-(dd)	56,54	NH_4NO_3 (r)	151	SiO_2 (r)	42,09
Cl_2 (k)	222,9	NO (k)	210,6	Sn (r)	51,55
CrO_3 (r)	73,2	NO_2 (k)	240,2	ZnO (r)	43,64

Biến thiên entropi ΔS của một phản ứng cũng được tính tương tự như biến thiên entanpi ΔH của phản ứng, nghĩa là bằng *tổng entropi của các sản phẩm phản ứng trừ đi tổng entropi của các chất phản ứng* :

$$\Delta S = \Sigma S_{(\text{sản phẩm})} - \Sigma S_{(\text{chất phản ứng})}$$

Ví dụ 1. Phản ứng :



$$C_{(\text{than chì})} + CO_{2(k)} = 2CO_{(k)}$$

Với S^o_{298} của các chất là :

5,74   213,68   197,54 *J/mol .độ*

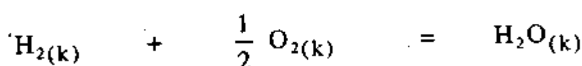
sẽ có biến thiên entropi là :

$$\Delta S^o_{298} = 2 \times 197,54 - (5,75 + 213,68) = 175,56 \ J/mol.độ$$

hay : $$\Delta S^o_{298} = \frac{175,56}{2} = 87,23 \ J/mol.độ$$

Đây là một phản ứng làm tăng thể tích của hệ nên entropi tăng lên.

Ví dụ 2 . Phản ứng :



$$H_{2(k)} + \frac{1}{2} O_{2(k)} = H_2O_{(k)}$$

Với S^o_{298} của các chất là :

130,52 205,04 188,72 *J/mol .độ*

sẽ có biến thiên entropi là :

$$\Delta S^o_{298} = 188,72 - (130,52 + \frac{205,04}{2}) = -44,32 \ J/mol.độ$$

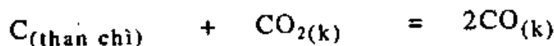
Đây là phản ứng làm giảm thể tích của hệ nên entropi giảm xuống. Cần chú ý rằng entropi tuyệt đối S của một chất không bằng biến thiên entropi tạo thành ΔS của chất đó, ví dụ như ΔS^o_{298} tạo thành H_2O (k) khác với S^o_{298} của H_2O (k). Sở dĩ như vậy là vì entropi tuyệt đối của các đơn chất không bằng số không như trường hợp entanpi của các đơn chất.

Entropi của chất biến đổi theo nhiệt độ, Trong một khoảng nhiệt độ hẹp, nhiệt dung của chất được coi là không đổi, biến thiên entropi của chất từ nhiệt độ T_1 đến T_2 được tính theo phương trình :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Như vậy chất có nhiệt dung riêng càng lớn, entropi càng biến đổi nhiều theo nhiệt độ. Tuy nhiên biến thiên entropi của phản ứng hóa học biến đổi không đáng kể và có thể bỏ qua được. Sở dĩ như vậy là vì khi tăng nhiệt độ, những độ tăng tổng entropi ΣS của sản phẩm và của chất phản ứng bù trừ nhau.

Ví dụ . Phản ứng vừa xét trên đây :



$$C_{(than\ chì)} + CO_{2(k)} = 2CO_{(k)}$$

với S_{1500^oK} của các chất là :

33,44 291,76 248,71 *J/mol .độ*

Có biến thiên entropi là :

$$\Delta S_{1500^oK} = 2 \times 248,71 - (33,44 + 291,76) = 172,22 \ J/độ$$

hay : $\Delta S_{1500^oK} = \frac{172,22}{2} = 86,11 \ J/mol.độ$, nghĩa là không khác mấy so với $\Delta S^o_{298} = 87,23 \ J/mol.độ$.

Entanpi tự do hay năng lượng Gip

Đại lượng ΔH thể hiện chủ yếu ảnh hưởng tương hỗ của các nguyên tử ở trong phân tử, xu hướng kết hợp của các hạt thành những tập hợp lớn hơn, tức là khả năng tập hợp, còn đại lượng ΔS thể hiện xu hướng phân bố hỗn loạn của các hạt, tức là khả năng phân tán. Rõ ràng là một mặt các hạt trên đường đi tới năng lượng cực tiểu, có xu hướng tiến lại gần nhau và tương tác với nhau tạo nên những tập hợp bền vững hơn bằng cách chiếm thể tích bé nhất ; mặt khác chuyển động nhiệt gây nên sự phân tán của các hạt làm cho chúng chiếm thể tích lớn nhất. Cả hai xu hướng trái ngược nhau đó thể hiện đồng thời trong một quá trình hóa học, xu hướng tập hợp làm giảm entanpi và xu hướng phân tán làm tăng entropi. Kết quả chung của hai xu hướng đó trong các quá trình hóa học xảy ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi được thể hiện trong sự biến đổi của một đại lượng gọi là *entanpi tự do* hoặc *năng lượng Gip* (G) (lấy tên nhà vật lí người Mĩ là W.Gibbs, 1839 - 1903) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

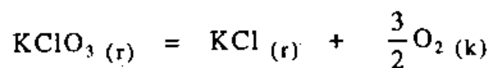
Đây là phương trình cơ bản của nhiệt động hóa học. Viết phương trình đó dưới dạng :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

chúng ta nhận thấy nhiệt ΔH của bất kì quá trình nào đều gồm có hai phần : ΔG là phần nhiệt dùng để sinh công (thực hiện quá trình) và TΔS là phần nhiệt không thể sinh công được mà dùng để làm biến đổi entropi của hệ. Điều này làm sáng tỏ nguyên lí thứ hai của nhiệt động học đã được trình bày trước đây : nhiệt không thể biến hoàn toàn thành năng lượng cơ, điện, hóa học... mà luôn luôn còn lại một lượng không thể biến thành dạng năng lượng khác.

Dựa vào phương trình cơ bản này người ta có thể tính biến thiên entanpi tự do ΔG của bất kì phản ứng hóa học nào khi biết nhiệt phản ứng ΔH và biến thiên entropi ΔS của phản ứng.

Ví dụ. Phản ứng phân hủy của kali clorat :



$$KClO_{3\,(r)} = KCl_{\,(r)} + \frac{3}{2}O_{2\,(k)}$$

Với nhiệt tạo thành chuẩn của các chất là :

$$-391{,}2 \qquad -435{,}9 \qquad 0\ kJ/mol$$

Có nhiệt phản ứng là :

$$\Delta H^o = -435{,}9 - (-391{,}2) = -44{,}7\ kJ/mol$$

và biến thiên entropi là :

$$\Delta S^o = 82{,}56 + \frac{3 \times 205{,}04}{2} - 142{,}96 = 247{,}16\ J/mol.độ$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

Vậy : $\Delta G^o = -44{,}7 - (298 \times 0{,}247) = -118{,}1\ kJ/mol$

Giống như nhiệt tạo thành ΔH và entropi S, năng lượng Gip cũng chỉ một tính chất của chất. Nếu tất cả các chất phản ứng đều ở trạng thái chuẩn thì năng lượng Gip tạo thành của chất ở trạng thái chuẩn và được kí hiệu là ΔG^o hoặc ΔG^o_{298} khi chú ý đến nhiệt độ. Giống như nhiệt tạo thành, năng lượng Gip tạo thành chuẩn của các đơn chất cũng bằng số không.

Bảng 33 ghi năng lượng Gip tạo thành chuẩn ΔG^o của một số chất.

Bảng 33

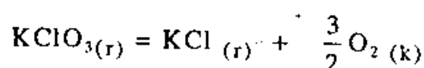
Năng lượng Gip tạo thành chuẩn ΔG^o_{298} của một số chất (*kJ/mol*)

Chất	ΔG^o_{298} *kJ/mol*	Chất	ΔG^o_{298} *kJ/mol*
Al (k)	288,7	H_2O (l)	– 237,24
Al^{3+} (dd)	– 490,54	H_2SO_4 (l)	– 814,2
Al_2O_3 (r)	–1582	K^+ (dd)	– 281,3
$Al_2(SO_4)_3$ (r)	–3102,9	KCl (r)	– 408,0
C(kim cương)	2833	$KClO_3$ (r)	– 289,9
CH_4 (k)	– 50,79	KNO_3 (r)	– 393,1
CO (k)	– 137,14	KOH (r)	– 380,2
CO_2 (k)	– 394,6	$MgSO_4$ (r)	– 1158,7
$CaCl_2$ (r)	– 750,2	$MgSO_4.7H_2O$ (r)	– 2868
$CaCO_3$ (r)	– 1128,8	N (k)	455,5
CaF_2 (r)	–1161,9	NO (k)	86,58
CaO (r)	– 604,2	NO_2 (k)	51,5
$Ca(OH)_2$ (r)	– 896,8	NO_3^- (dd)	– 111,7
Cl (k)	105,3	Na (k)	77,3
Cl^- (k)	– 239,9	Na^+ (k)	575,6
Cl^- (dd)	– 131,4	NaCl (r)	– 384,0
H (k)	203,3	NaOH (r)	– 380,7
H^+ (k)	1516,99	Na_2SO_4 (r)	–1266,8
H^+ (dd)	0	O (k)	231,8
HBr (k)	– 53,4	O_3 (k)	102,7
HCl (k)	– 94,5	OH^- (dd)	– 157,4
HF (k)	– 272,99	S (đơn tà)	0,188
HI (k)	1,78	SO_2 (k)	– 300,4
H_3N (k)	16,7	SO_3 (k)	– 370,0
HNO_3 (l)	80,9	SO_3 (1)	– 499,0
H_2O (k)	228,61	ZnO (r)	– 320,88

Biến thiên năng lượng Gip của phản ứng cũng được tính giống như biến thiên entanpi và biến thiên entropi của phản ứng, nghĩa là *bằng tổng năng lượng Gip tạo thành của các sản phẩm phản ứng trừ đi tổng năng lượng Gip tạo thành của các chất phản ứng:*

$$\Delta G = \Sigma G\text{(sản phẩm)} - \Sigma G\text{(chất phản ứng)}.$$

Ví dụ. Phản ứng phân hủy của $KClO_3$ đã xét trên đây :



$$KClO_{3(r)} = KCl_{(r)} + \frac{3}{2}O_{2\,(k)}$$

Với năng lượng Gip tạo thành chuẩn của các chất là : – 289,9   – 408   0 *kJ/mol*

có biến thiên năng lượng Gip chuẩn là :

$$\Delta G^{o}_{298} = -408 - (-289,9) = -118,1 \; kJ/mol$$

nghĩa là phù hợp với kết quả tính theo phương trình nhiệt động hóa học ở trên.

Trong cơ học có một nguyên tắc rất quan trọng là các vật thể có xu hướng đạt đến thế năng cực tiểu. Trong hóa học cũng có một nguyên tắc tương tự như vậy là các hệ phản ứng có xu hướng đạt đến năng lượng Gip cực tiểu. Bởi vậy *điều kiện để thực hiện một quá trình mà không tiêu thụ công là năng lượng Gip giảm xuống, nghĩa là :*

$$\Delta G < 0$$

Ái lực hóa học của các chất phản ứng càng lớn thì xu hướng xảy ra quá trình càng mạnh và năng lượng Gip giảm xuống càng nhiều.

Nếu một phản ứng được thực hiện theo chiều thuận thì theo chiều nghịch phản ứng đó không thể xảy ra ở cùng những điều kiện áp suất và nhiệt độ vì đối với quá trình đó :

$$\Delta G > 0$$

Như vậy biến thiên năng lượng Gip là thước đo khả năng thực hiện phản ứng tạo thành các chất. Đối với những chất có $\Delta G^o < 0$, ví dụ như H_2O, HCl, CO_2 v.v...phản ứng tạo thành chúng từ các đơn chất có thể xảy ra tự phát và đến cùng. Còn đối với những chất có $\Delta G^o > 0$, ví dụ như NO, NO_2, O_3 v.v... phản ứng tạo thành chúng không thể xảy ra nếu không tiêu thụ công ở bên ngoài. Người ta nói rằng những hợp chất này không bền về mặt nhiệt động học.

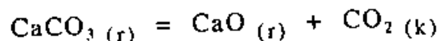
Để dự đoán một phản ứng hóa học có thể xảy ra hay không, cần phải biết biến thiên năng lượng Gip của phản ứng đó ở những điều kiện nhiệt độ và áp suất của phản ứng và biết cả những nồng độ của các chất phản ứng.

Ở nhiệt độ thấp, xác suất xảy ra phản ứng được quyết định bởi dấu và giá trị của ΔH. Cụ thể là ở nhiệt độ thường, đối với đa số phản ứng, giá trị của TΔS rất bé hơn giá trị của ΔH. Bởi vậy ở nhiệt độ thường, những phản ứng phát nhiệt ($\Delta H < 0$) xảy ra tự phát, còn phản ứng thu nhiệt ($\Delta H > 0$) không xảy ra.

Ở nhiệt độ cao, dấu của ΔG chịu ảnh hưởng lớn của TΔS, nghĩa là phụ thuộc vào ΔS. Nếu $\Delta S > 0$, khi nhiệt độ tăng lên, đại lượng $-T\Delta S$ càng âm hơn. Do đó càng nâng cao nhiệt độ, phản ứng càng dễ xảy ra. Tương tự như vậy nếu $\Delta S < 0$ khi nhiệt độ tăng

lên, xác suất xảy ra phản ứng càng giảm xuống vì đại lượng $-T\Delta S$ trở nên càng dương. Ở nhiệt độ rất cao, giá trị của $T\Delta S$ lớn hơn giá trị của ΔH nên dấu và giá trị của ΔG được quyết định bởi đại lượng $T\Delta S$. Nói khác đi, ở nhiệt độ rất cao, yếu tố entropi thắng yếu tố entanpi. Ở những nhiệt độ không quá cao và không quá thấp, dấu và giá trị của ΔG chịu ảnh hưởng của cả yếu tố entanpi và yếu tố entropi.

Ví dụ. Phản ứng phân hủy của $CaCO_3$:



$$CaCO_{3\,(r)} = CaO_{(r)} + CO_{2\,(k)}$$

có $\Delta H^o_{298} = 177{,}9$ *kJ/mol* và $\Delta S^o_{298} = 160{,}75$ *J/mol.độ*

nên $\Delta G^o_{298} = 177{,}9 - (298 \times 0{,}160) = 130{,}22$ *kJ/mol* .

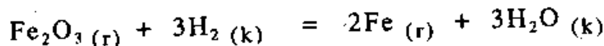
Như vậy ở nhiệt độ thường, $CaCO_3$ không phân hủy ($\Delta G^o = 130{,}22$ *kJ/mol*), trên thực tế phản ứng nghịch xảy ra dễ dàng ($\Delta G^o = -130{,}22$ *kJ/mol*).

Nhưng ở nhiệt độ 1500 ^oK phản ứng trên có :

$\Delta G^o_{1500^oK} = 177{,}9 - (1500 \times 0{,}160) = -62{,}1$ *kJ/mol* , nghĩa là ở nhiệt độ này yếu tố entropi thắng yếu tố entanpi và phản ứng xảy ra tự phát.

Ở nhiệt độ tại đó ΔH và $T\Delta S$ có giá trị tuyệt đối bằng nhau nghĩa là $\Delta G^o = O$, xác suất xảy ra phản ứng theo hai chiều là như nhau :

Ví dụ. Phản ứng :

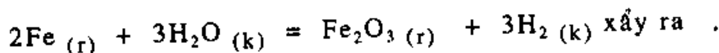


$$Fe_2O_{3\,(r)} + 3H_{2\,(k)} = 2Fe_{(r)} + 3H_2O_{(k)}$$

có $\Delta H^o = 95{,}813$ kJ và $\Delta S^o = 141{,}4$ *J/mol .độ*

nên $\Delta G^o = 95.813 - (298 \times 141{,}4) = 53676$ J .

Như vậy ở nhiệt độ thường, H_2 không khử được Fe_2O_3 mà phản ứng ngược lại :



$$2Fe_{(r)} + 3H_2O_{(k)} = Fe_2O_{3\,(r)} + 3H_{2\,(k)}$$ xảy ra .

Nhiệt độ tại đó $\Delta G^o = 0$:

$$T_{\Delta G=0} = \frac{95813}{141{,}4} = 678$$

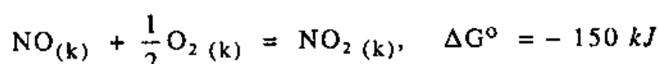
sự khử oxit sắt và sự oxi hóa sắt có xác suất xảy ra như nhau. Ở nhiệt độ < 678^oK sắt khử được H_2O và ngược lại ở nhiệt độ > 678^oK hiđro khử được Fe_2O_3. Nói cách khác, ở dưới 678^oK sắt là chất khử mạnh hơn hiđro và ngược lại.

Cần chú ý lập luận trên về biến thiên của năng lượng Gip không những chỉ áp dụng cho phản ứng hóa học mà còn áp dụng cho bất kì quá trình nào khác, ví dụ, như các quá trình nóng chảy, hóa hơi, hòa tan tinh thể, khuếch tán v.v...

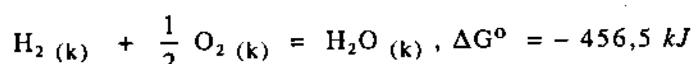
CHƯƠNG VII

ĐỘNG HÓA HỌC

Nhiệt động học dựa vào độ biến thiên của năng lượng Gip để dự đoán một phản ứng hóa học có thể xảy ra hay không nhưng không xác định được các điều kiện để thực hiện phản ứng đó nếu nó xảy ra. Ví dụ như trong hai phản ứng sau đây :



$$NO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2\,(k)} = NO_{2\,(k)}, \quad \Delta G^o = -150\ kJ$$



$$H_{2\,(k)} + \frac{1}{2}O_{2\,(k)} = H_2O_{(k)}, \quad \Delta G^o = -456{,}5\ kJ$$

phản ứng thứ hai có ΔG^o âm hơn phản ứng thứ nhất, nhưng phản ứng thứ nhất xảy ra dễ dàng ở nhiệt độ thường còn phản ứng thứ hai không xảy ra ở nhiệt độ thường mà chỉ xảy ra ở 500 - 600°*C* và xảy ra rất nhanh chóng (gây nổ ở 700°*C*).

Mặt khác nhiệt động học cũng không cho biết bản chất của những biến hóa xảy ra trong mỗi phản ứng hóa học trên đây.

Để có những hiểu biết đầy đủ hơn về hai phản ứng trên và về các phản ứng hóa học nói chung cần phải chú ý đến cả *tốc độ của các phản ứng hóa học* nữa. Đo tốc độ của phản ứng là nhiệm vụ của *ngành động hóa học*. Dựa vào kết quả đo tốc độ của phản ứng hóa học người ta có thể đi đến xác định số phân tử thực tế tham gia vào phản ứng và những giai đoạn trung gian của quá trình biến hóa đó, nghĩa là xác định được *cơ chế của phản ứng hóa học. Vậy động hóa học là môn khoa học nghiên cứu về tốc độ phản ứng, những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng và cơ chế của phản ứng hóa học.*

Tốc độ phản ứng

Thực nghiệm cho thấy rằng có những phản ứng xảy ra gần như ngay tức khắc, ví dụ như phản ứng nổ, phản ứng giữa các ion ở trong dung dịch v.v...Nhưng cũng có những phản ứng xảy ra rất chậm. Thường là phản ứng giữa các hợp chất cộng hóa trị, nhất là những hợp chất hữu cơ. Hết sức chậm là những phản ứng xảy ra trong lòng thủy tinh, trong xỉ, trong lòng quả đất (kéo dài hàng trăm, ngàn, vạn năm). Ví dụ như phản ứng hình thành dầu mỏ, than đá ở trong vỏ quả đất. Người ta nói các phản ứng hóa học có tốc độ khác nhau.

Tốc độ của một phản ứng hóa học được xác định bằng độ biến thiên nồng độ của chất trong đơn vị thời gian. Nồng độ của chất thường được tính bằng số mol trong một lít (*mol/l*). Thời gian tính bằng giây, phút hoặc giờ... Người ta phân biệt tốc độ trung bình với tốc độ tức thời của phản ứng hóa học.

Giả sử có phản ứng :



$$A = M + N$$

được thực hiện ở thể tích và nhiệt độ không đổi, tại thời điểm t_1 nồng độ của chất A là C_1 và đến thời điểm t_2 nồng độ của chất A còn lại là C_2 thì tốc độ trung bình v của phản ứng đó trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2 là :

$$\overline{v} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1}$$

hay :

$$\overline{v} = -\frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Khoảng thời gian Δt càng bé thì độ biến thiên nồng độ ΔC càng bé. Đến giới hạn ta có :

$v = -\frac{dC_A}{dt}$ là tốc độ tức thời của phản ứng tại thời điểm t.

Nếu phản ứng có dạng tổng quát :



$$aA + bB = mM + nN$$

thì tốc độ phản ứng có thể được xác định bằng độ giảm nồng độ hoặc của chất A hoặc của chất B hay bằng độ tăng nồng độ hoặc của chất M hoặc của chất N nhưng với quy ước lấy độ biến thiên nồng độ của chất chia cho hệ số của chất đó ở trong phương trình phản ứng, tức là :

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{m} \times \frac{dC_M}{dt} = \frac{1}{n} \times \frac{dC_N}{dt}$$

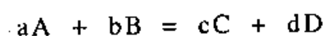
Tốc độ của một phản ứng hóa học phụ thuộc vào nhiều yếu tố như bản chất và nồng độ của chất phản ứng, áp suất (nếu trong phản ứng có chất khí tham gia), nhiệt độ, bản chất của dung môi (nếu phản ứng được thực hiện trong dung dịch) sự có mặt của chất xúc tác v.v...

Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng

Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nồng độ của chất phản ứng thể hiện trong *định luật tác dụng khối lượng* do Gunbe và Oagơ (nhà toán học kiêm hóa học M.Guldberg, 1836 - 1902, và nhà hóa học P.Waage, 1833 - 1900, đều là người Nauy) phát biểu từ năm 1867 và là *định luật cơ bản của động hóa học* :

"Tốc độ của phản ứng hóa học ở nhiệt độ không đổi tỉ lệ thuận với tích nồng độ của các chất phản ứng với số mũ là hệ số của chất trong phương trình phản ứng".

Ví dụ. Đối với phản ứng dạng tổng quát :



$$aA + bB = cC + dD$$

tốc độ là :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k\,C_A^a . C_B^b$$

v là tốc độ của phản ứng ở một thời điểm nào đó, C_A, C_B là nồng độ của chất A và chất B ở tại thời điểm xác định tốc độ, k là hằng số tỉ lệ và được gọi là *hằng số tốc độ* của phản ứng hóa học.

Hằng số tốc độ của một phản ứng hóa học là tốc độ của phản ứng đó khi nồng độ các chất phản ứng đều bằng đơn vị (1*mol/l*). Nó phụ thuộc vào bản chất của chất phản ứng và nhiệt độ chứ không phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng.

Nếu phản ứng xảy ra giữa các khí, người ta có thể thay nồng độ trong biểu thức tính tốc độ bằng áp suất riêng của mỗi khí trong hỗn hợp (áp suất riêng là áp suất gây nên bởi mỗi khí trong hỗn hợp khí khi nó chiếm toàn bộ thể tích của hỗn hợp).

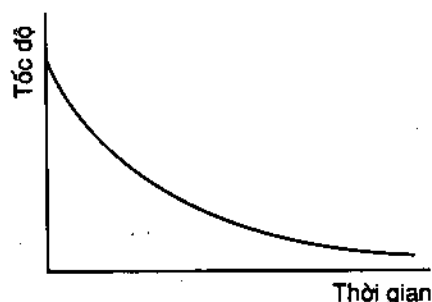
Ví dụ : Đối với phản ứng tổng quát trên đây :

$$v = -\frac{dp}{dt} = k_p\ p_A^a\ p_B^b$$

v là tốc độ phản ứng p_A và p_B là áp suất riêng của chất A và chất B, k_p hằng số tốc độ tính theo áp suất.

Nếu phản ứng xảy ra giữa một chất rắn và chất khí hay giữa một chất rắn và chất lỏng thì ngoài yếu tố nồng độ (hay áp suất) chất khí hay nồng độ chất lỏng, tốc độ phản ứng còn phụ thuộc vào diện tích tiếp xúc giữa chất rắn với chất khí và với chất lỏng. Diện tích tiếp xúc càng lớn, tốc độ phản ứng càng lớn. Một ví dụ cụ thể là than ở dạng bột mịn cháy mãnh liệt có thể gây nổ cho thấy rõ, ảnh hưởng của diện tích tiếp xúc giữa than và oxi không khí.

Tốc độ của một phản ứng biến đổi liên tục theo thời gian vì nồng độ chất phản ứng biến đổi theo thời gian. Khi phản ứng bắt đầu xảy ra, nồng độ của các chất phản ứng tại thời điểm đó là cao nhất nên tốc độ phản ứng là lớn nhất. Khi phản ứng gần kết thúc, nồng độ của các chất phản ứng tại thời điểm đó là rất thấp nên tốc độ phản ứng trở nên rất bé và dần tới số không. Chúng ta thấy rõ điều đó qua đường biểu diễn sự biến đổi tốc độ phản ứng theo thời gian được trình bày trên hình 82.

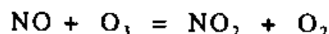


Hình 82-Sự biến đổi của tốc độ phản ứng theo thời gian

Cơ chế phản ứng, phân tử số và bậc phản ứng

Có những phản ứng, trong đó quá trình chuyển chất phản ứng thành sản phẩm phản ứng chỉ xảy ra theo một giai đoạn. Chẳng hạn hai phân tử của hai chất va chạm với nhau tạo thành các phân tử sản phẩm. Những phản ứng như vậy gọi là *phản ứng đơn giản*.

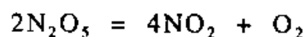
Ví dụ. Phản ứng :



$$NO + O_3 = NO_2 + O_2$$

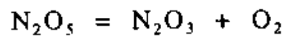
Nhưng đa số phản ứng hóa học có quá trình xảy ra không đơn giản như vậy mà qua nhiều giai đoạn. Những phản ứng đó gọi là *phản ứng phức tạp*.

Ví dụ. Phản ứng :

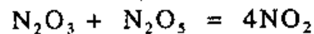


$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

gồm có hai giai đoạn :



$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2$$



$$N_2O_3 + N_2O_5 = 4NO_2$$

Mỗi một giai đoạn này được gọi là *quá trình cơ bản*. Như vậy phản ứng hóa học, trong đa số trường hợp là sự kế tiếp của nhiều quá trình cơ bản ; sản phẩm của quá trình cơ bản này là chất phản ứng của quá trình cơ bản khác tiếp theo sau. Tập hợp những quá trình cơ bản xảy ra trong một phản ứng hóa học được gọi là *cơ chế phản ứng*. Cơ chế phản ứng được xác định bằng thực nghiệm và muốn hiểu được cách xác định đó chúng ta xét trước hết ba kiểu quá trình cơ bản.

Phân tử số là số phân tử (hay đúng hơn là số hạt) tham gia vào một quá trình cơ bản. Dựa vào phân tử số của quá trình cơ bản người ta phân loại về mặt động học của phản ứng đơn giản ra thành phản ứng đơn phân tử , phản ứng lưỡng phân tử và phản ứng tam phân tử .

Phản ứng đơn phân tử là phản ứng, trong đó quá trình cơ bản của nó là sự biến hóa của một phân tử .

Ví dụ. Phản ứng phân hủy của I_2 và của N_2O :



$$I_2 = 2I$$



và : $$N_2O = N_2 + O$$

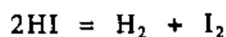
Tốc độ của mỗi phản ứng này là :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC$$

C là nồng độ của chất phản ứng.

Phản ứng lưỡng phân tử là phản ứng mà quá trình cơ bản của nó được thực hiện nhờ sự va chạm của hai phân tử (giống nhau hoặc khác nhau).

Ví dụ 1. Phản ứng phân hủy của HI thành đơn chất :



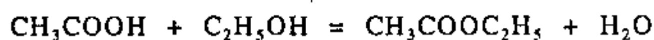
$$2HI = H_2 + I_2$$

Tốc độ của phản ứng lưỡng phân tử này là :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^2$$

trong đó C là nồng độ của HI

Ví dụ 2. Phản ứng giữa axit axetic và rượu etylic :



$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

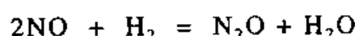
Tốc độ của phản ứng lưỡng phân tử này là :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2$$

trong đó C_1 là nồng độ của CH_3COOH và C_2 là nồng độ của C_2H_5OH.

Phản ứng tam phân tử là phản ứng mà quá trình cơ bản của nó được thực hiện nhờ sự va chạm đồng thời của ba phân tử.

Ví dụ. Phản ứng :



$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

Tốc độ của phản ứng tam phân tử có dạng chung là :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2C_3$$

C_1, C_2 và C_3 là nồng độ của ba chất phản ứng :

Còn với phản ứng trên đây, tốc độ là :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC_1^2C_2$$

C_1 là nồng độ của NO và C_2 là nồng độ của H_2

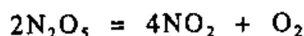
Điều kiện cần để một tương tác hóa học có thể xảy ra là có sự *va chạm đồng thời* của phân tử các chất phản ứng (*thuyết va chạm).* Trong một số lượng khổng lồ những phân tử luôn luôn ở trạng thái chuyển động hỗn loạn, xác suất va chạm đồng thời của ba phân tử là vô cùng bé cho nên phản ứng tam phân tử là rất hiếm và phản ứng có phân tử số lớn hơn nữa là không có. Đa số phản ứng hóa học là đơn phân tử và lưỡng phân tử.

Bậc phản ứng là tổng các số mũ của nồng độ các chất phản ứng ở trong biểu thức tính tốc độ phản ứng. Dựa vào bậc đó người ta chia ra phản ứng bậc một, phản ứng bậc hai và phản ứng bậc ba. Trong những phản ứng đơn giản vừa trình bày trên đây làm ví dụ, phản ứng đơn phân tử là phản ứng bậc một, phản ứng lưỡng phân tử là phản ứng bậc hai và phản ứng tam phân tử là phản ứng bậc ba. Vậy đối với những phản ứng đơn giản (nghĩa là chỉ gồm có một quá trình cơ bản), bậc phản ứng trùng với phân tử số của phản ứng. *Tốc độ của phản ứng đơn giản tuân theo định luật tác dụng khối lượng.*

Nhưng định luật tác dụng khối lượng không thể áp dụng được cho những phản ứng phức tạp. Nếu một phản ứng phức tạp xảy ra theo nhiều giai đoạn kế tiếp nhau và một trong những giai đoạn đó xảy ra chậm hơn so với các giai đoạn khác thì tốc độ chung của phản ứng bị hạn chế bởi giai đoạn đó và bằng tốc độ của giai đoạn đó, nghĩa là bậc của phản ứng chung sẽ là bậc của giai đoạn xảy ra chậm. Như vậy bậc phản ứng có thể khác với tổng hệ số của các chất phản ứng trong phương trình của phản ứng chung. Tuy nhiên nếu hai giai đoạn trong phản ứng phức tạp có tốc độ tương đương với nhau thì biểu thức tính tốc độ của phản ứng chung sẽ phức tạp hơn.

Sau đây là vài ví dụ cho thấy quan hệ giữa cơ chế phản ứng và bậc phản ứng.

Ví dụ 1. Phản ứng phân hủy của N_2O_5 đã nêu làm ví dụ ở đầu chương này:

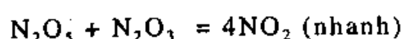


$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

xảy ra theo hai giai đoạn :



$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2 \text{ (chậm)}$$



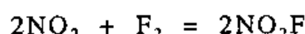
$$N_2O_5 + N_2O_3 = 4NO_2 \text{ (nhanh)}$$

giai đoạn thứ nhất xảy ra rất chậm và giai đoạn thứ hai xảy ra nhanh cho nên biểu thức tính tốc độ của phản ứng phân hủy N_2O_5 là :

$$v = k\,C_{N_2O_5}$$

nghĩa là phản ứng đó là *phản ứng bậc một* mặc dù hệ số của N_2O_5 ở trong phương trình phản ứng là 2.

Ví dụ 2. Phản ứng :



$$2NO_2 + F_2 = 2NO_2F$$

có tốc độ tính theo biểu thức :

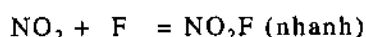
$$v = kC_{NO_2} \cdot C_{F_2}$$

nghĩa là một *phản ứng bậc hai* mặc dù tổng các hệ số của NO_2 và F_2 trong phương trình phản ứng là 3.

Sở dĩ như vậy là vì phản ứng đó xảy ra theo hai giai đoạn :



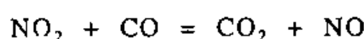
$$NO_2 + F_2 = NO_2F + F \text{ (chậm)}$$



$$NO_2 + F = NO_2F \text{ (nhanh)}$$

giai đoạn thứ nhất xảy ra rất chậm và giai đoạn thứ hai xảy ra nhanh. Tốc độ của phản ứng chung là tốc độ của giai đoạn chậm với bậc bằng 2.

Ví dụ 3. Phản ứng :

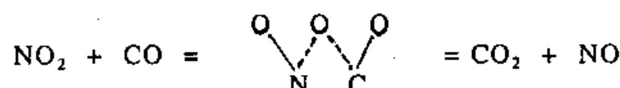


$$NO_2 + CO = CO_2 + NO$$

ở 225°*C* có tốc độ tính theo biểu thức :

$$v = k\,C_{NO_2} \cdot C_{CO}$$

vì ở nhiệt độ đó phản ứng xảy ra theo cơ chế tạo nên hợp chất trung gian ONOCO



Nhưng ở nhiệt độ thấp biểu thức tốc độ lại là :

$$v = k\,C^2_{NO_2}$$

nghĩa là bậc của phản ứng vẫn bằng 2, nhưng tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ của CO.

Sở dĩ như vậy là vì ở nhiệt độ thấp phản ứng xảy ra theo một cơ chế khác bao gồm hai giai đoạn :



$$NO_2 + NO_2 = NO_3 + NO \quad \text{(chậm)}$$



$$NO_3 + CO = NO_2 + CO_2 \quad \text{(nhanh)}$$

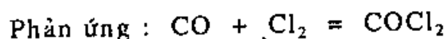
giai đoạn thứ nhất xảy ra chậm và giai đoạn thứ hai xảy ra nhanh. Tốc độ của phản ứng chung là tốc độ của giai đoạn chậm và trong giai đoạn đó không có sự tham gia của CO.

Cũng như phân tử số, bậc phản ứng lớn hơn 3 là không có. Nhưng có phản ứng bậc số không, bậc số thập phân và bậc số âm nữa. Phản ứng bậc số không xảy ra ví dụ như sự phân hủy của NH_3 ở trên bề mặt kim loại vonfram (W), tốc độ của phản ứng phân hủy đó là $v = k$, không phụ thuộc vào nồng độ của NH_3. Phản ứng phân hủy của PH_3 trên bề mặt thủy tinh lại là phản ứng bậc một, $v = kC_{PH_3}$ trong khi phản ứng phân hủy của

SbH_3 ở trên kim loại antimon (Sb) có bậc là số thập phân $v = k\,C_{SbH_3}^{0,60}$. Phản ứng oxi hóa CO trên chất xúc tác là platin :



có tốc độ $v = k\dfrac{C_{O_2}}{C_{CO}}$, nghĩa là phản ứng có bậc −1 đối với CO, bậc +1 đối với O_2 và bậc chung bằng số không.



có tốc độ $v = k.C_{CO}.C_{Cl_2}^{1,5}$, nghĩa là bậc 1 đối với CO, bậc 1,5 đối với Cl_2 và bậc chung bằng 2,5.

Tính hằng số tốc độ của phản ứng

Muốn tính hằng số tốc độ của phản ứng người ta lấy tích phân của các biểu thức tính tốc độ của phản ứng.

Ví dụ. Đối với *phản ứng bậc một* có :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC$$

biến đổi biểu thức đó ta có :

$$\frac{dC}{C} = -kdt$$

Sau khi lấy tích phân ta được :

$$\ln C = -kt + B$$

Ở đây B là hằng số tích phân.

Giả sử lúc bắt đầu phản ứng (khi t = 0), nồng độ của chất phản ứng là C_0 thì có thể tính được B.

$$B = \ln C_0$$

Thay giá trị của B vào phương trình :

$$\ln C = -kt + \ln C_0$$

$$\ln\frac{C}{C_0} = -kt$$

hoặc :
$$\ln\frac{C_0}{C} = kt$$

Nếu nồng độ ban đầu C_0 = a*mol/l*, sau một khoảng thời gian t kể từ lúc bắt đầu thực hiện phản ứng, nồng độ của chất phản ứng giảm đi x *mol/l* , nghĩa là nồng độ của chất còn lại chưa phản ứng là C = a - x. Thay các giá trị của C_0 và C vào phương trình và rút ra k, đồng thời đổi logarit tự nhiên về logarit thập phân ta có :

$$k = \frac{2,303}{t}\lg\frac{a}{a-x}$$

Phương trình động học này cho phép xác định hằng số tốc độ của phản ứng bậc một dựa vào những dữ kiện thực nghiệm. Muốn vậy, từ một hỗn hợp phản ứng với nồng độ ban đầu đã biết của chất phản ứng, sau những khoảng thời gian t khác nhau kể từ lúc bắt đầu phản ứng người ta lấy ra những mẫu thử và xác định lượng chất còn lại chưa phản ứng bằng phương pháp phân tích hóa học hoặc bằng các phương pháp đo vật lí. Nếu nhiệt độ không đổi thì các giá trị của K tính được sẽ gần nhau. Giá trị trung bình của nhiều giá trị gần nhau đó sẽ là hằng số tốc độ của phản ứng.

Tương tự như vậy đối với *phản ứng bậc hai*, phương trình động học của hằng số tốc độ là :

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

a và b là nồng độ ban đầu của các chất phản ứng tương ứng, t là khoảng thời gian kể từ lúc bắt đầu thực hiện phản ứng, x là nồng độ của chất đã tham gia vào phản ứng trong thời gian t.

Nếu nồng độ ban đầu của các chất phản ứng bằng nhau và bằng a thì phương trình tính k sẽ đơn giản hơn :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

Đối với *phản ứng bậc ba*, nếu nồng độ ban đầu của các chất phản ứng đều bằng nhau và bằng a thì phương trình động học của hằng số tốc độ có dạng :

$$k = \frac{1}{2t} \cdot \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}$$

Bậc phản ứng cũng được xác định bằng thực nghiệm. Từ một hỗn hợp các chất phản ứng với nồng độ ban đầu đã biết của chúng, sau các khoảng thời gian xác định người ta lấy ra những mẫu thử để xác định lượng chất còn lại chưa phản ứng. Lần lượt đưa các giá trị tìm được vào phương trình tính hằng số tốc độ của phản ứng bậc một, phản ứng bậc hai và phản ứng bậc ba. Phương trình nào cho giá trị không đổi của hằng số tốc độ thì bậc ứng với phương trình đó sẽ là bậc của phản ứng.

Ví dụ như khi nghiên cứu động học của phản ứng :

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightleftharpoons SnCl_4 + 2FeCl_2$$



người ta thu được những giá trị sau đây của hằng số tốc độ :

t(phút)	k(bậc 1)	k (bậc 2)	k (bậc 3)
1	0,257	4,7	88
3	0,178	3,8	82
7	0,123	3,1	84
11	0,097	2,8	87
17	0,075	2,4	89
40	0,071	1,7	85

Những kết quả này cho thấy giá trị của k tính được theo phương trình động học của phản ứng bậc ba (lấy trung bình k = 85,83) là hằng số. Vậy phản ứng này là phản ứng bậc ba.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng. Năng lượng hoạt hóa

Ví dụ về phản ứng giữa H_2 và O_2 đã nêu trong phần mở đầu của chương này cho thấy nhiệt độ có ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ phản ứng. Đa số phản ứng hóa học có tốc độ tăng lên khi nhiệt độ tăng. Theo quy tắc kinh nghiệm đề ra năm 1884 bởi Van Hốp (Van't Hoff, 1852 - 1911, nhà hóa học người Hà Lan) : *Khi tăng nhiệt độ thêm 10°, tốc độ của các phản ứng thường tăng lên từ 2 đến 4 lần*. Nhìn vào biểu thức tính tốc độ theo định luật tác dụng khối lượng, ta thấy sự tăng tốc độ phản ứng khi nhiệt độ tăng là liên quan đến sự tăng hằng số tốc độ. Tỉ số của các hằng số tốc độ ở nhiệt độ t + 10° và ở nhiệt độ t được gọi là *hệ số nhiệt độ* γ :

$$\gamma = \frac{k_{t+10^o}}{k_t} = 2 \text{ đến } 4$$

Một phản ứng nếu có γ = 3 chẳng hạn, khi tăng nhiệt độ lên thêm 100°C, tốc độ của nó tăng lên :

$$3^{\frac{100}{10}} = 59049 \text{ lần}$$

Tại sao nhiệt độ có ảnh hưởng mạnh như vậy đến tốc độ phản ứng ?

Vì điều kiện để có tương tác hóa học là sự va chạm giữa các hạt của các chất phản ứng nên một cách tự nhiên người ta cho rằng khi nhiệt độ tăng, chuyển động nhiệt của phân tử tăng lên, số va chạm giữa chúng tăng lên làm cho tốc độ phản ứng tăng lên. Nhưng tính toán lí thuyết cho thấy khi nhiệt độ tăng, số va chạm tăng lên không bao nhiêu. Ví dụ như khi nhiệt độ tăng từ 0°C ddến 100°C, số va chạm chỉ tăng lên :

$$\frac{z_{100}}{z_o} = \frac{377}{273} = 1,2 \text{ lần}$$

ở đây z_o và z_{100} là số va chạm ở 0°C và 100°C. Như vậy sự tăng số va chạm là không đáng kể so với sự tăng tốc độ phản ứng. Điều này đã được nhà vật lí người Thụy Điển là Arêniuyt (Arrhenius Svante, 1859 - 1927, giải thưởng Nobel về hóa học năm 1903) giải thích trong *thuyết hoạt hóa* (năm 1889). Theo thuyết này không phải tất cả mọi va chạm giữa các phân tử đều đưa đến tương tác hóa học. Vì rằng nếu đúng như thế thì mọi phản ứng đều xảy ra ngay tức khắc, nghĩa là không thể đo được tốc độ của chúng. Trên thực tế người ta có thể đo được tốc độ của nhiều phản ứng hóa học. Vậy *tương tác hóa học chỉ xẩy ra trong những va chạm của những phân tử có một năng lượng dư nào đó so với năng lượng trung bình của tất cả các phân tử* . Năng lượng dư đó được gọi là *năng lượng hoạt hóa* và những phân tử có năng lượng dư gọi là *phân tử hoạt động*.

Năng lượng hoạt hóa càng lớn, số phân tử hoạt động càng ít, phần va chạm có hiệu quả càng bé, tốc độ phản ứng càng bé. Ngược lại năng lượng hoạt hóa càng bé, phản ứng có tốc độ càng lớn.

Arêniuyt đã chứng minh tốc độ của nhiều phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ và đã đưa ra một phương trình kinh nghiệm phản ánh sự phụ thuộc của hằng số tốc độ với nhiệt độ :

$$k = Ae^{-\frac{E_h}{RT}}$$

Ở đây e là cơ số của logarit tự nhiên, R là hằng số khí, T là nhiệt độ tuyệt đối, E_h là năng lượng hoạt hóa tính bằng *kJ* . A là hằng số đặc trưng cho phản ứng.

Lấy logarit tự nhiên của phương trình và chuyển thành logarit thập phân ta được :

$$\lg k = B - \frac{E_h}{2{,}303RT}$$

trong đó B là hằng số.

Dựa vào phương trình này người ta có thể xác định năng lượng hoạt hóa E_h bằng đồ thị. Bằng thực nghiệm đo hằng số tốc độ k ở các nhiệt độ khác nhau, vẽ đồ thị sự phụ thuộc của lgk vào $\frac{1}{T}$, độ dốc của đường thẳng thu được (tgα) sẽ là giá trị của :

$$\frac{E_h}{2{,}303R}$$

Năng lượng hoạt hóa cũng có thể tính được khi biết hằng số tốc độ của phản ứng ở hai nhiệt độ khác nhau. Từ phương trình trên ta có :

$$\lg k_1 = B - \frac{E_h}{2{,}303RT_1}$$, k_1 là hằng số tốc độ ở nhiệt độ T_1

$$\lg k_2 = B - \frac{E_h}{2{,}303RT_2}$$, k_2 là hằng số tốc độ ở nhiệt độ T_2

Nên : $$\lg\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_h}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Rút ra : $$E_h = 2{,}303R\left(\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\right)\lg\frac{k_2}{k_1}$$

Trong các phản ứng giữa các phân tử , năng lượng hoạt hóa là một đại lượng tương đối lớn và gần bằng một nửa năng lượng của những liên kết bị đứt ra trong quá trình phản ứng. Dưới đây là năng lượng hoạt hóa E_h của một số phản ứng hóa học (bảng 34).

Bảng 34

Năng lượng hoạt hóa E_h của một số phản ứng (bằng *kJ*)

Phản ứng	Năng lượng hoạt hóa E_h , *kJ*
$H_2 + I_2 = 2HI$	174,0
$2HI = H_2 + I_2$	185,35
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	326,0
$2NO_2 = 2NO + O_2$	137,65
$2N_2O = 2N_2 + O_2$	230,53
$NO + O_3 = NO_2 + O_2$	10,46

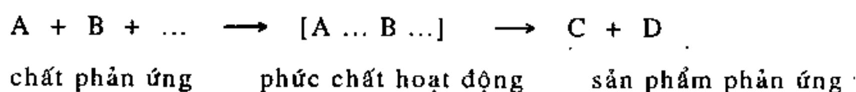
Thuyết hoạt hóa không những giải thích được ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng mà còn giải thích được cả ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng cũng như ảnh hưởng của chất xúc tác đến tốc độ phản ứng. Thật vậy khi nồng độ của các chất phản ứng tăng lên, tổng số phân tử của chúng tăng lên, số va chạm giữa các phân tử và số

phân tử hoạt động đều tăng nên tốc độ phản ứng tăng lên. Vai trò của chất xúc tác, sau này sẽ nói đến, là làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng, nhờ đó số phân tử hoạt động trở nên có nhiều hơn và tốc độ phản ứng tăng lên.

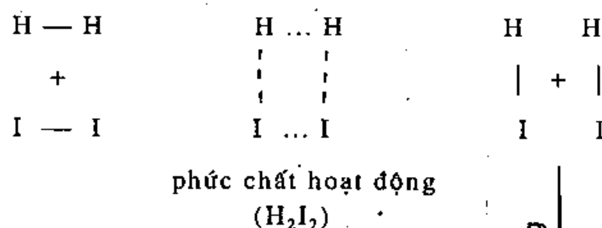
Thuyết trạng thái chuyển tiếp

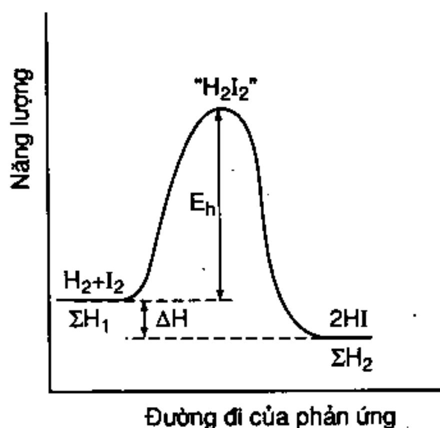
Thuyết hoạt hóa vừa xét trên đây nhấn mạnh sự va chạm có hiệu quả của những phân tử hoạt động. Ngoài thuyết đó, trong lí thuyết động học của tốc độ phản ứng còn có thuyết *trạng thái chuyển tiếp* hoặc thường gọi là *thuyết phức chất hoạt động*. Thuyết này quan tâm đến những phức chất hoạt động được tạo nên khi va chạm. *Phức chất hoạt động* được coi là phân tử có năng lượng cực đại trong khi phân tử bình thường có năng lượng cực tiểu. Phức chất hoạt động là rất kém bền, chỉ tồn tại trong thời gian rất ngắn và phân hủy thành sản phẩm phản ứng. Chính vì vậy phức chất hoạt động còn gọi là trạng thái chuyển tiếp. Năng lượng hoạt hóa mà chúng ta đã gặp trong thuyết hoạt hóa, ở đây chính là năng lượng cần thiết để các chất phản ứng từ trạng thái bình thường chuyển sang trạng thái chuyển tiếp.

Như vậy sơ đồ động học của bất kì phản ứng nào theo thuyết phức chất hoạt động có thể được viết dưới dạng tổng quát như sau :



Ví dụ như phản ứng : $H_2 + I_2 = 2HI$ được biểu diễn theo sơ đồ :





Hình 83 - Sự biến đổi năng lượng trong hệ phản ứng

Khi các phân tử H_2 và I_2 ở gần nhau, năng lượng ở trong hệ tăng lên vì lực đẩy của vỏ electron của các nguyên tử trong phân tử. Mọi hệ, như đã biết, đều có xu hướng đi đến trạng thái có năng lượng thấp nhất. Vì vậy những phân tử H_2 và I_2 nếu không có đủ năng lượng thì sẽ xa rời nhau. Nhưng các phân tử hay một trong các phân tử đó khi va chạm với phân tử chất khác có thể kết hợp với nó thành phức chất hoạt động H_2I_2. Những hạt phức chất hoạt động này vừa khác với những phân tử H_2 và I_2 vừa khác với những phân tử HI. Trong đó những liên kết cũ "nửa bị đứt ra" và những liên kết mới "nửa được hình thành". Đó vừa là những phân tử chất phản ứng "chưa phân hủy hết" vừa là những phân tử của chất sản phẩm "chưa hình thành xong". Sự tạo thành phức chất hoạt động đòi hỏi năng lượng. Hiệu của năng lượng của phức chất hoạt động và năng lượng của các chất phản ứng là năng lượng hoạt hóa (Hình 83).

Vì rằng những phân tử H_2 và I_2 chưa phân hủy mà đã bắt đầu tạo nên liên kết đặc trưng cho phân tử sản phẩm cho nên năng lượng hoạt hóa bé hơn năng lượng đứt của

các liên kết H –H và I – I. Nói cách khác việc tạo thành phức chất hoạt động H_2I_2 về mặt năng lượng là thuận lợi hơn việc phân hủy hoàn toàn những phân tử H_2 và I_2 thành nguyên tử. Đây là lí do tại sao sự tạo thành phức chất hoạt động là đặc trưng cho đa số phản ứng hóa học.

Phức chất hoạt động H_2I_2 có dự trữ năng lượng cao, rất kém bền, có thể phân hủy trở lại thành H_2 và I_2 nhưng thuận lợi hơn về mặt năng lượng là phân hủy thành hai phân tử HI vì hai phân tử sản phẩm này có dự trữ năng lượng thấp hơn (hình 83). Hiệu của hai mức năng lượng của trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ là nhiệt của phản ứng :

$$\Delta H = \Sigma H_2 - \Sigma H_1$$

Năng lượng của phức chất hoạt động cao hơn năng lượng của trạng thái đầu và năng lượng của trạng thái cuối. Như vậy năng lượng hoạt hóa là hàng rào năng lượng ngăn cách giữa chất phản ứng và sản phẩm phản ứng.

Ảnh hưởng của chất xúc tác

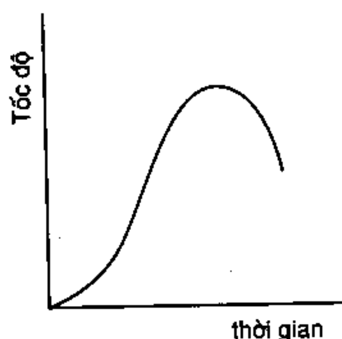
Chất xúc tác là chất có tác dụng làm biến đổi mãnh liệt tốc độ phản ứng hoặc gây nên phản ứng nếu phản ứng đó, về nguyên tắc, có thể thực hiện được ($\Delta G < 0$) và sau phản ứng, sẽ không biến đổi về chất và lượng.

Ví dụ 1 : Hỗn hợp của bột nhôm và iot, ở nhiệt độ thường không cho dấu hiệu gì tỏ ra có tương tác hóa học, nhưng khi cho thêm một ít nước, phản ứng xảy ra mãnh liệt. Ở đây nước là chất xúc tác.

Ví dụ 2 : Hiđro và oxi, như đã biết, ở nhiệt độ thường hầu như không phản ứng với nhau, nhưng khi đưa một ít bột platin vào hỗn hợp của hai khí đó phản ứng tạo thành nước xảy ra ngay tức khắc. Ở đây platin (Pt) là chất xúc tác.

Những chất xúc tác xúc tiến quá trình xảy ra nhanh hơn gọi là *chất xúc tác dương*. Ngược lại những chất xúc tác làm cho quá trình xảy ra chậm lại gọi là *chất xúc tác âm* hoặc *chất ức chế*.

Trong kĩ thuật hiện đại, chất xúc tác dương được sử dụng rất rộng rãi. Ví dụ như trong các quá trình tổng hợp amoniac, sản xuất axit sunfuric, axit nitric, cao su nhân tạo, chất dẻo, chất polime và các quá trình lên men. Tuy nhiên chất xúc tác âm cũng được sử dụng để hạn chế những phản ứng có hại, ví dụ như trong việc bảo quản dầu và những chất khác khỏi bị oxi không khí oxi hóa (làm chất chống oxi hóa) hoặc việc chống ăn mòn kim loại (làm chất ức chế).

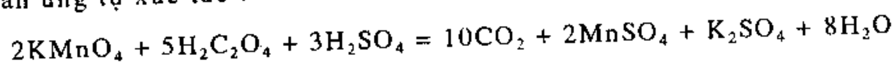


Hình 84-Sự biến đổi tốc độ của phản ứng tự xúc tác theo thời gian

Phản ứng mà một trong các sản phẩm phản ứng là chất xúc tác cho nó được gọi là *phản ứng tự xúc tác*. Tốc độ của phản ứng tự xúc tác khác với phản ứng bình thường ở chỗ mới đầu là vô cùng bé, nhưng khi phản ứng đã sinh ra một lượng sản phẩm, tốc độ phản ứng tăng lên nhanh chóng, đến một cực đại rồi giảm dần như những phản ứng bình thường

vì nồng độ các chất phản ứng giảm dần (Hình 84).

Ví dụ 1. Phản ứng giữa axit oxalic và kali pemanganat trong môi trường axit sunfuric là phản ứng tự xúc tác :



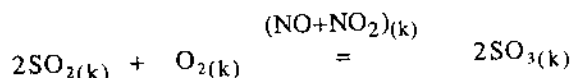
$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Chất xúc tác trong phản ứng này là ion Mn^{2+}. Lúc bắt đầu phản ứng, quá trình xẩy ra hết sức chậm nhưng khi trong phản ứng đã xuất hiện ion Mn^{2+}(của $MnSO_4$), quá trình càng nhanh dần. Nếu ngay từ đầu ta cho thêm vào hỗn hợp các chất phản ứng một lượng muối $MnSO_4$ thì phản ứng xẩy ra nhanh ngay.

Ví dụ 2. Khí HF khô thực tế không tác dụng với kim loại và oxit kim loại. Nhưng nếu phản ứng : $MO + 2HF = MF_2 + H_2O$ bắt đầu dù với mức độ rất yếu thì sau đó phản ứng tự xẩy ra rất nhanh (M ở đây chỉ kim loại) vì nước là chất xúc tác cho phản ứng đó.

Quá trình làm biến đổi tốc độ của phản ứng nhờ chất xúc tác được gọi là *quá trình xúc tác*. Người ta phân biệt quá trình xúc tác đồng thể với quá trình xúc tác dị thể. Khi chất xúc tác và hỗn hợp phản ứng tạo thành một hệ đồng nhất khí hay lỏng, quá trình được gọi là *xúc tác đồng thể.*

Ví dụ. Phản ứng oxi hóa khí SO_2 bằng oxi không khí thành khí SO_3 với chất xúc tác là hỗn hợp hai khí NO và NO_2 :

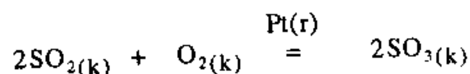


$$2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \overset{(NO+NO_2)_{(k)}}{=} 2SO_{3(k)}$$

là quá trình xúc tác đồng thể.

Khi chất xúc tác không tạo thành với hỗn hợp phản ứng một hệ đồng nhất, quá trình được gọi là *xúc tác dị thể.*

Ví dụ. Phản ứng oxi hóa khí SO_2 bằng oxi không khí thành khí SO_3 với chất xúc tác là kim loại platin hay vanađi pentaoxit (V_2O_5) :



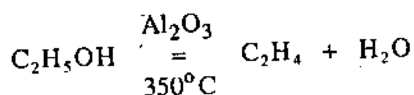
$$2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \overset{Pt(r)}{=} 2SO_{3(k)}$$

là quá trình xúc tác dị thể.

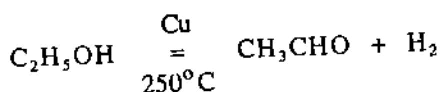
Một số đặc điểm quan trọng của chất xúc tác. Lượng chất xúc tác bé hơn rất nhiều so với lượng chất muốn phản ứng và không biến đổi sau khi phản ứng. Chẳng hạn như 1*kg* muội kim loại platin và rođi có khả năng xúc tác cho quá trình oxi hóa 1 triệu *kg* amoniac thành nitơ oxit. Một hạt muội platin trong một giây có thể làm phân hủy 10^5 phân tử H_2O_2...

Mỗi chất xúc tác thường chỉ có tác dụng đối với phản ứng này mà không có tác dụng đối với phản ứng khác, người ta nói nó có tác dụng chọn lọc.

Ví dụ. Nhôm oxit (Al_2O_3) xúc tác cho quá trình biến hóa rượu etylic thành etilen ở 350°*C* còn đồng (Cu) xúc tác cho quá trình biến hóa rượu etylic thành axetanđehit ở 250°*C* :



$$C_2H_5OH \underset{350^oC}{\overset{Al_2O_3}{=}} C_2H_4 + H_2O$$

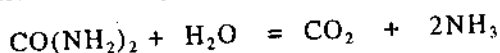


$$C_2H_5OH \xrightarrow[250^oC]{Cu} CH_3CHO + H_2$$

Trong khi đó có những phản ứng hóa học chịu tác dụng xúc tác của một số chất. Ví dụ như những oxit kim loại như MnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 đều xúc tiến phản ứng phân hủy của kali clorat ($KClO_3$).

Có những chất xúc tác lại có tính chọn lọc nhóm, nghĩa là chất xúc tác xúc tiến tốc độ của một nhóm các phản ứng cùng kiểu. Ví dụ như niken Rơnây (kim loại niken ở dạng bột rất mịn) là chất xúc tác cho phản ứng hiđro hóa các chất hữu cơ ; vanađi pentaoxit (V_2O_5) là chất xúc tác cho nhiều phản ứng oxi hóa (SO_2, NH_3 v.v...) Một vài chất khác như nước, kim loại platin lại tỏ ra vạn năng, nghĩa là chúng có thể xúc tác cho nhiều phản ứng rất khác nhau.

Men. Men hay còn gọi là *enzim* là những chất xúc tác sinh học có tính chọn lọc đặc biệt cao. Những phản ứng được enzim xúc tác có thể được coi như ổ khóa và enzim là chìa khóa. Thật vậy mỗi enzim chỉ xúc tác cho một phản ứng giống như mỗi chìa khóa chỉ mở được một ổ khóa. Ví dụ như enzim này xúc tác cho quá trình lên men đường thành rượu etylic và enzim khác xúc tác cho quá trình lên men đường thành axit lactic. Enzim ureazơ xúc tác cho phản ứng thủy phân urê :

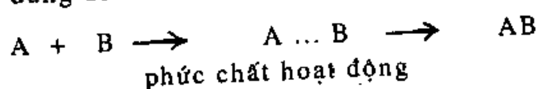


$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$$

nhưng không xúc tác cho sự thủy phân những hợp chất thế của urê. Những phản ứng *xúc tác men* là những quá trình đặc biệt quan trọng xẩy ra ở trong cơ thể của sinh vật. Enzim xúc tác cho các quá trình đó là những protein (hợp chất hữu cơ có phân tử lớn) được sản ra trong tế bào sống. Trong cơ thể người, mỗi giây có đến hàng ngàn phản ứng hóa học xẩy ra được enzim xúc tác. Enzim cũng có vai trò quan trọng trong các quá trình công nghiệp sản xuất thực phẩm, rượu, vang, bia, chất tẩy rửa, da thuộc...

Chất xúc tác có thể được tăng tác dụng hoặc bị mất tác dụng bởi một số chất khác. Những chất bản thân không phải là chất xúc tác nhưng khi được thêm một lượng nhỏ vào chất xúc tác sẽ làm tăng hoạt tính của chất xúc tác lên nhiều lần được gọi là *chất kích hoạt*. Ví dụ như hoạt tính xúc tác của Fe, Mo, W, Ni, Co trong quá trình tổng hợp NH_3 được tăng mạnh khi có mặt những oxit kim loại như Al_2O_3, Cr_2O_3, MgO. Hoạt tính xúc tác của V_2O_5 trong phản ứng oxi hóa SO_2 thành SO_3 tăng mạnh khi có dấu vết của muối sunfat kim loại kiềm, ví dụ như Na_2SO_4 chẳng hạn. Vậy Al_2O_3, Cr_2O_3, MgO và Na_2SO_4 là những chất kích hoạt các chất xúc tác tương ứng. Ngược lại những tạp chất làm giảm hoặc làm mất hoạt tính của chất xúc tác được gọi là *chất độc cho xúc tác*. Ví dụ như khí oxi là chất độc cho Fe khi nó là chất xúc tác trong phản ứng tổng hợp NH_3, lưu huỳnh là chất độc cho niken Rơnây là chất xúc tác trong phản ứng hiđro hóa các chất hữu cơ. Những hợp chất của As, Se và Te là chất độc cho chất xúc tác platin.

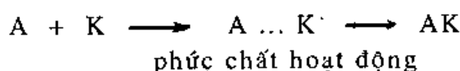
Cơ chế xúc tác. Nghiên cứu những phản ứng xẩy ra khi có chất xúc tác và khi không có chất xúc tác nhận thấy rằng tác dụng của chất xúc tác dương chủ yếu là làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng bằng cách làm biến đổi cơ chế của quá trình phản ứng. Để dễ hình dung điều đó chúng ta xét phản ứng tổng quát sau đây :



$$A + B \longrightarrow A \ldots B \longrightarrow AB$$

phức chất hoạt động

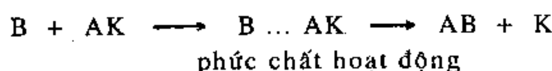
Vì phản ứng này có năng lượng hoạt hóa E_h cao nên tốc độ của nó rất bé và thực tế bằng không. Giả sử có một chất xúc tác K nào đó có thể tương tác dễ dàng với chất A tạo nên hợp chất AK nhờ năng lượng hoạt hóa bé :



$$A + K \longrightarrow A \ldots K \longrightarrow AK$$

phức chất hoạt động

Hợp chất AK dễ tương tác với chất B tạo nên sản phẩm AB và K vì năng lượng hoạt hóa của quá trình này cũng bé :



$$B + AK \longrightarrow B \ldots AK \longrightarrow AB + K$$

phức chất hoạt động

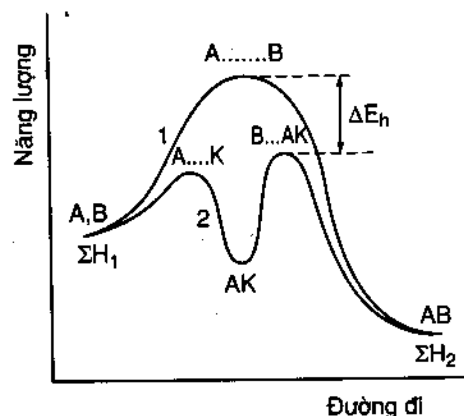
Cộng hai phương trình lại ta được :



$$A + B = AB$$

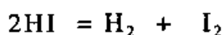
nghĩa là sau phản ứng, chất xúc tác không biến đổi về mặt hóa học.

Hình 85 trình bày sơ đồ đường đi của phản ứng đó khi không có chất xúc tác và khi có chất xúc tác. Đường 1 là đường đi của phản ứng khi không có chất xúc tác. Đường 2 là đường đi của phản ứng khi có chất xúc tác ΔE_h là độ giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Chất xúc tác càng hoạt động, độ giảm năng lượng hoạt hóa càng lớn, phản ứng xẩy ra càng dễ và càng nhanh.



Hình 85-Đường đi của phản ứng khi có chất xúc tác và khi không có chất xúc tác

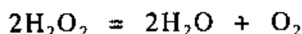
Ví dụ 1. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng :



$$2HI = H_2 + I_2$$

như đã biết là 185,35 *kJ* , nhưng khi có vàng xúc tác là 104,6*kJ* và khi có platin xúc tác là 58,57*kJ*.

Ví dụ 2. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng :



$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

là 150,32*kJ*, nhưng khi có platin xúc tác là 100,41 *kJ* và khi có enzim catalaza xúc tác là 46,02*kJ*.

Qua hai ví dụ trên ta thấy tác dụng của chất xúc tác không mang tính chất năng lượng (nhiệt động học) mà có tính chất động học.

Động học của những phản ứng có xúc tác đôi khi khác động học của phản ứng không có xúc tác. Ví dụ phản ứng phân hủy HI trên đây là phản ứng bậc hai nhưng khi có kim loại làm chất xúc tác lại là phản ứng bậc một.

Vậy quá trình xúc tác cho phản ứng có cơ chế như thế nào ? Đây là vấn đề rất phức tạp và đa dạng.

Nhiều quá trình xúc tác đồng thể được giải thích bằng thuyết *hợp chất trung gian*. Bản chất của thuyết này là chất xúc tác tương tác với một chất phản ứng tạo nên hợp chất trung gian.

Hợp chất trung gian này không bền, nhanh chóng tương tác với chất phản ứng kia tạo nên sản phẩm phản ứng và chất xúc tác với lượng và chất như lúc ban đầu. Đường đi của phản ứng xúc tác đồng thể đã được trình bày trên hình 85 (đường 2).

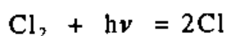
Những hợp chất trung gian hay phức chất hoạt động là không bền, chỉ tồn tại trong thời gian rất ngắn với nồng độ hết sức bé cho nên người ta không thể tách riêng chúng ra để xác định thành phần của chúng. Tuy nhiên trong một số ít trường hợp, hợp chất trung gian đó khá bền có thể tách ra được ở dạng tự do, ví dụ như hợp chất nitrozoni hiđro sunfat ($NOHSO_4$) được tạo nên ở dạng tinh thể bởi khí SO_2, khí O_2 hơi nước và hỗn hợp khí NO và NO_2 làm chất xúc tác trong quá trình điều chế H_2SO_4 theo phương pháp phòng chì.

Cơ chế của quá trình xúc tác dị thể phức tạp hơn nhiều và không có một lí thuyết thống nhất cho phép mô tả tất cả mọi hiện tượng quan sát được. Nhưng chắc chắn rằng trong trường hợp này sự hấp thụ các chất phản ứng ở trên bề mặt chất xúc tác, gọi là *sự hấp phụ*, có vai trò quan trọng. Nhờ hiện tượng hấp phụ đó, những phân tử của các chất phản ứng được ở gần nhau và nâng cao hoạt tính hóa học, kiến trúc electron của phân tử bị biến đổi và kết quả là năng lượng hoạt hóa giảm xuống. Do đó phản ứng được xẩy ra ở trên bề mặt của chất xúc tác. Chính vì vậy đại lượng bề mặt của chất xúc tác quyết định hoạt tính của nó. Sau đó phân tử của các sản phẩm phản ứng rời khỏi chất xúc tác và khuếch tán vào trong toàn thể tích của hỗn hợp phản ứng. Chất trung gian trong quá trình xúc tác dị thể là những *hợp chất bề mặt* hay còn gọi là *phức chất hấp phụ hóa học*. Như vậy tác dụng của chất xúc tác trong quá trình xúc tác dị thể cũng liên quan với việc chất phản ứng tạo nên hợp chất trung gian dẫn tới sự giảm năng lượng hoạt hóa.

Ngoài tác dụng của chất xúc tác, sự tăng tốc độ của một số phản ứng hóa học còn có nguyên nhân là khả năng thực hiện phản ứng dây chuyền.

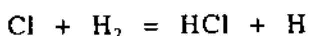
Phản ứng dây chuyền

Một hỗn hợp có thể tích bằng nhau của khí H_2 và khí Cl_2 khi để trong bóng tối và ở nhiệt độ thường , không sinh ra phản ứng. Nhưng khi được chiếu bằng ánh sáng có giàu tia tử ngoại (ánh sáng Mặt Trời hoặc ánh sáng ngọn lửa của magie cháy) phản ứng xẩy ra ngay tức khắc và gây nổ. Nghiên cứu phản ứng này bằng các phương pháp động học, nhận thấy phản ứng không tuân theo định luật tác dụng khối lượng. Mãi về sau mới biết được cơ chế phức tạp của phản ứng đó, nó gồm nhiều quá trình cơ bản kế tiếp nhau. Quá trình cơ bản chủ yếu ở trong đó là sự phân hủy phân tử Cl_2 thành nguyên tử dưới tác dụng của lượng tử ánh sáng (phản ứng quang hóa học) :



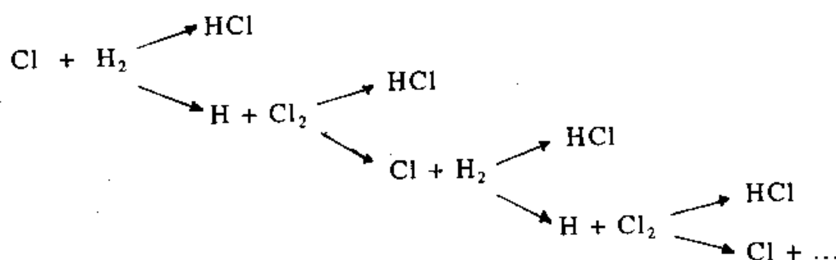
$$Cl_2 + h\nu = 2Cl$$

Nguyên tử Cl này kết hợp với một phân tử H_2 tạo nên phân tử HCl và nguyên tử H tự do :



$$Cl + H_2 = HCl + H$$

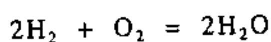
Rồi nguyên tử H này kết hợp với một phân tử Cl_2 tạo nên phân tử HCl và nguyên tử Cl tự do và phản ứng cứ tiếp diễn lặp đi lặp lại như vậy tạo thành một dây chuyền phản ứng :



Dây chuyền này có thể kéo dài đến hàng ngàn quá trình cơ bản. Mỗi một lượng tử $h\nu$ được hấp thụ có thể tạo nên đến 100 000 phân tử HCl. Lí do làm cho dây chuyền bị đứt là những nguyên tử tự do ở trong dây chuyền có thể tương tác với nhau tạo nên phân tử bền hơn. Ví dụ như những phản ứng H + H = H_2 và Cl + Cl = Cl_2 xảy ra ở trên thành của bình phản ứng.

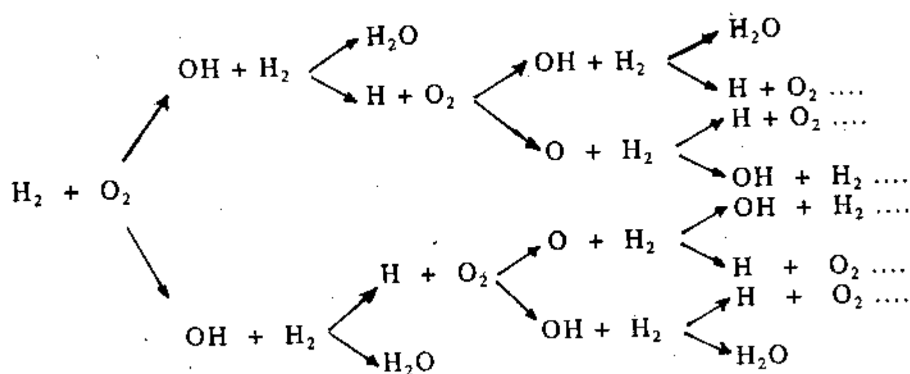
Những phản ứng xảy ra theo cơ chế như trên gọi là *phản ứng dây chuyền* và phản ứng tổng hợp HCl từ các đơn chất gọi là *phản ứng dây chuyền không nhánh*. Tốc độ của loại phản ứng này mới đầu tăng lên rồi đạt đến giá trị không đổi và cuối cùng giảm xuống phù hợp với tốc độ sinh ra, phát triển và đứt dây chuyền.

Ngoài các phản ứng dây chuyền không nhánh còn có các *phản ứng dây chuyền có nhánh*. Chỗ khác với phản ứng dây chuyền không nhánh là trong phản ứng dây chuyền có nhánh, mỗi quá trình cơ bản của một gốc tự do có thể tạo nên hơn một gốc tự do. Một gốc tự do tiếp tục dây chuyền của phản ứng, còn một gốc khác bắt đầu tạo nên một dây chuyền mới do đó dây chuyền của phản ứng trở nên có nhánh. Nhờ vậy số gốc tự do hoạt động tăng lên gấp bội làm cho tốc độ phản ứng tăng lên nhanh chóng. Một ví dụ điển hình của phản ứng dây chuyền có nhánh là quá trình tạo thành nước từ các đơn chất, thường được viết gọn dưới dạng phương trình là :



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Phương trình này chỉ phản ánh trạng thái đầu và trạng thái cuối của phản ứng, chứ cơ chế của phản ứng hết sức phức tạp. Sơ đồ của phản ứng dây chuyền đó được biểu diễn như sau :

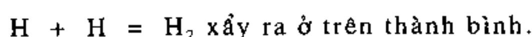


Ngoài hiện tượng phân nhánh, dây chuyền có thể bị đứt bởi những quá trình phụ, ví dụ như phản ứng tạo nên gốc tự do HO_2 kém hoạt động :



$$H + O_2 + M = HO_2 + M$$

(ở đây M là phân tử tạp chất) và phản ứng :



$H + H = H_2$ xẩy ra ở trên thành bình.

Tốc độ của phản ứng dây chuyền có nhánh tăng lên theo thời gian và trong điều kiện thuận lợi có thể làm cháy hỗn hợp phản ứng và gây nổ.

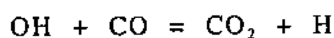
Trong một số phản ứng, chất xúc tác có vai trò của chất cung cấp những gốc tự do làm cho phản ứng xẩy ra theo cơ chế dây chuyền, nhờ đó tăng nhanh tốc độ phản ứng.

Ví dụ. Phản ứng oxi hóa CO bằng oxi :

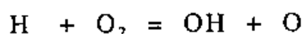


$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Khi có hơi nước làm chất xúc tác xẩy ra theo cơ chế dây chuyền, nhờ sự tham gia của các gốc tự do OH và nguyên tử H :



$$OH + CO = CO_2 + H$$



$$H + O_2 = OH + O$$



$$O + CO = CO_2$$

Phản ứng dây chuyền là một loại phản ứng thông thường trong hóa học. Nhiều phản ứng có ý nghĩa lớn trong công nghiệp như phản ứng crackinh dầu mỏ, phản ứng trùng hợp...

Phản ứng quang hóa học

Phản ứng quang hóa học là những phản ứng xẩy ra dưới tác dụng của ánh sáng. Ánh sáng ở đây là ánh sáng trông thấy, bức xạ hồng ngoại và bức xạ tử ngoại. Tác dụng của ánh sáng phụ thuộc vào năng lượng của bức xạ : bức xạ với bước sóng càng ngắn có năng lượng càng lớn sẽ có tác dụng càng mạnh đến chất phản ứng.

Trong ánh sáng trông thấy, các bức xạ đỏ có tác dụng yếu nhất, bức xạ tím có tác dụng mạnh nhất. Tác dụng của bức xạ tử ngoại còn mạnh hơn nhiều.

Dưới đây là năng lượng của các bức xạ (bảng 35).

Bảng 35

Năng lượng của một mol lượng tử của các bức xạ

	Hồng ngoại	Đỏ	Da cam	Vàng	Lục	Xanh	Tím	Tử ngoại
Bước sóng, Å	10^6	7700	6470	5880	5500	4920	4550	3600-600
Năng lượng, *kJ/mol*	1,2	152	182	200	213	240	260	320 - 1960

Quan hệ giữa lượng năng lượng ánh sáng được hấp thụ và lượng chất biến hóa được thiết lập trong *định luật đương lượng quang hóa* do Anhstanh đưa ra năm 1912 : "*Một phân tử của chất phản ứng có thể được hoạt hóa và trở nên có khả năng phản ứng do hấp thụ một lượng tử năng lượng của ánh sáng (photon)*. Do đó tham gia vào bất kì

một quá trình cơ bản nào của phản ứng cũng chỉ có thể có một photon, nghĩa là số phân tử đã phản ứng cần phải bằng số lượng tử hấp thụ.

Có nhiều phản ứng trong đó số phân tử đã phản ứng không bằng số lượng tử hấp thụ. Bởi vậy để mô tả đặc điểm của phản ứng quang hóa người ta đưa ra khái niệm *suất lượng tử* γ.

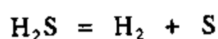
Suất lượng tử là tỉ số của số phân tử đã phản ứng (phân hủy hay được tạo thành) và số lượng tử hấp thụ :

$$\gamma = \frac{\text{số phân tử đã phản ứng}}{\text{số lượng tử được hấp thụ}}$$

Đối với những quá trình quang hóa thật sự (quá trình cơ bản của phản ứng), suất lượng tử luôn luôn bằng đơn vị và những quá trình đó tuân theo định luật đương lượng quang hóa. Những quá trình đó được gọi là *quá trình sơ cấp*. Khác với quá trình sơ cấp trực tiếp gây nên bởi tác dụng của ánh sáng, *quá trình thứ cấp* không đòi hỏi cung cấp ánh sáng nhưng xảy ra do sự tham gia của những sản phẩm của quá trình sơ cấp.

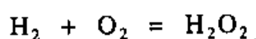
Dựa vào suất lượng tử người ta chia phản ứng quang hóa ra làm ba nhóm :

- **Những phản ứng quang hóa có suất lượng tử bằng đơn vị** ($\gamma = 1$). Đây là những phản ứng đơn giản chỉ gồm một quá trình cơ bản. Thuộc nhóm này còn có một số ít phản ứng khác ví dụ như phản ứng phân hủy của H_2S :



$$H_2S = H_2 + S$$

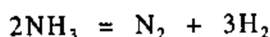
ở trong dung dịch benzen trong đó phân tử H_2S hấp thụ ánh sáng có bước sóng $\lambda = 2070 - 2530$ Å hay phản ứng tạo thành H_2O_2 từ các đơn chất :



$$H_2 + O_2 = H_2O_2$$

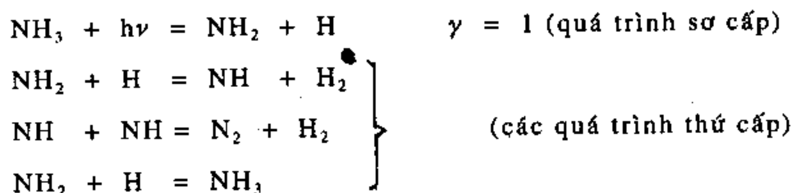
ở đây O_2 hấp thụ ánh sáng có bước sóng $\lambda = 1717 - 1725$ Å

- **Những phản ứng quang hóa có suất lượng tử bé hơn đơn vị** ($\gamma < 1$). Ví dụ như phản ứng phân hủy :



$$2NH_3 = N_2 + 3H_2$$

trong đó NH_3 hấp thụ ánh sáng có bước sóng $\lambda = 2000 - 2200$ Å, có suất lượng tử bằng 0,14 đến 0,20 ở nhiệt độ thường và xảy ra theo cơ chế :

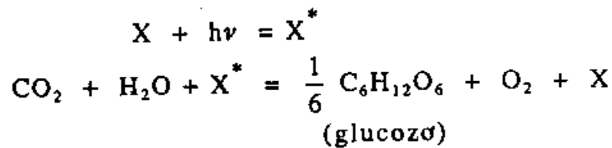


$$NH_3 + h\nu = NH_2 + H \qquad \gamma = 1 \text{ (quá trình sơ cấp)}$$

$$\left.\begin{array}{l} NH_2 + H = NH + H_2 \\ NH + NH = N_2 + H_2 \\ NH_2 + H = NH_3 \end{array}\right\} \text{(các quá trình thứ cấp)}$$

Phần lớn các sản phẩm của quá trình thứ cấp lại tạo nên phân tử của các chất ban đầu, đó là nguyên nhân làm cho suất lượng tử thấp.

Phản ứng quang hợp có suất lượng tử $\gamma \sim 0,1$. Dưới tác dụng của ánh sáng, phân tử clorophin (kí hiệu là X) trong cây xanh chuyển sang trạng thái hoạt động rồi phân tử hoạt động X^* nhường năng lượng của nó cho phân tử các chất phản ứng CO_2 và H_2O.



$$X + h\nu = X^*$$

$$CO_2 + H_2O + X^* = \frac{1}{6} C_6H_{12}O_6 + O_2 + X$$

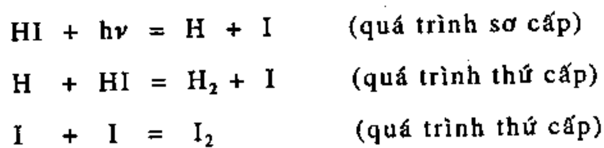
(glucozơ)

Như vậy để tạo nên một phân tử glucozơ cần đến 6 lượng tử.

Phản ứng quang hợp là vô cùng quan trọng đối với sự sống trên hành tinh của chúng ta, chính phản ứng quang hợp đã tạo ra khí oxi của khí quyển và từ đó trên mặt đất xuất hiện động vật. Trong quá trình hô hấp, động vật hít thở khí oxi và thải khí cacbonic ...

- **Những phản ứng có suất lượng tử lớn hơn đơn vị** ($\gamma > 1$). Một số phản ứng có suất lượng tử bằng 2 hoặc 3 hoặc những số gần với 2 và 3. Một số phản ứng khác có suất lượng tử từ 10 đến 10^6.

Phản ứng phân hủy của HI dưới tác dụng của ánh sáng có bước sóng $\lambda < 3320$ Å gồm một quá trình sơ cấp và hai quá trình thứ cấp.

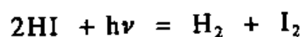


$HI + h\nu = H + I$ (quá trình sơ cấp)

$H + HI = H_2 + I$ (quá trình thứ cấp)

$I + I = I_2$ (quá trình thứ cấp)

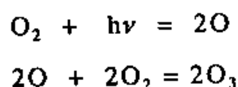
Phản ứng chung là :



$$2HI + h\nu = H_2 + I_2$$

Như vậy một lượng tử làm phân hủy hai phân tử HI nghĩa là phản ứng có suất lượng tử bằng 2.

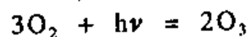
Phản ứng tạo thành ozon từ oxi khí quyển nhờ tác dụng của bức xạ tử ngoại của Mặt Trời có cơ chế :



$$O_2 + h\nu = 2O$$

$$2O + 2O_2 = 2O_3$$

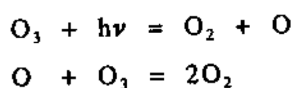
Phản ứng chung là :



$$3O_2 + h\nu = 2O_3$$

nên suất lượng tử bằng 3.

Những bức xạ tử ngoại được phân tử O_2 hấp thụ ở đây có bước sóng $\lambda = 1600 - 2400$ Å. Lớp khí quyển có nồng độ ozon lớn nhất nằm cách mặt đất 25 *km* và được gọi là *tầng ozon*. Trong tầng ozon đó, phản ứng tạo thành và phản ứng phân hủy ozon xảy ra mãnh liệt nhất. Phân tử O_3 hấp thụ những bức xạ tử ngoại có bước sóng $\lambda = 2400–3600$ Å biến thành oxi :



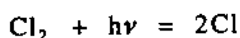
$$O_3 + h\nu = O_2 + O$$

$$O + O_3 = 2O_2$$

Nhờ phản ứng quang hóa này, ozon hấp thụ mạnh các bức xạ tử ngoại nên tầng ozon có vai trò ngăn cản những bức xạ tử ngoại của Mặt Trời đi đến mặt đất. Như đã

biết các bức xạ tử ngoại có năng lượng rất lớn có thể phá hủy mọi liên kết hóa học trong các chất cần thiết cho sự sống. Nếu không có tầng ozon thì sự sống trên hành tinh của chúng ta bị hủy diệt. Vai trò của tầng ozon cũng như hiện tượng quang hợp của cây xanh quyết định sự sống trên Trái Đất.

Phản ứng dây chuyền xảy ra giữa H_2 và Cl_2 tạo nên HCl dưới tác dụng của ánh sáng đã gặp trước đây là một phản ứng quang hóa có suất lượng tử bằng 10^4 - 10^6. Quá trình sơ cấp của phản ứng quang hóa đó là :



$$Cl_2 + h\nu = 2Cl$$

Ở đây phân tử Cl_2 hấp thụ ánh sáng có bước sóng λ = 3030 - 5000 $\mathring{A}$ phân hủy thành nguyên tử. Những nguyên tử Cl tạo nên phản ứng dây chuyền. Như đã biết một lượng tử được hấp thụ nhờ phản ứng dây chuyền có thể tạo nên hàng vạn phân tử HCl.

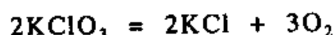
Khác với các phản ứng hóa học bình thường (không phải phản ứng quang hóa), tốc độ của phản ứng quang hóa không phụ thuộc vào nhiệt độ, nghĩa là năng lượng hoạt hóa của phản ứng bằng số không. Tốc độ phản ứng quang hóa chỉ được quyết định bởi xác suất hấp thụ các lượng tử ánh sáng mà xác suất đó không phụ thuộc vào nhiệt độ.

CHƯƠNG VIII

CÂN BẰNG HÓA HỌC

Phản ứng thuận nghịch

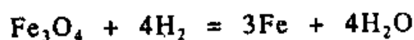
Trong nhiều quá trình hóa học, các chất phản ứng có thể biến hóa hoàn toàn thành sản phẩm của phản ứng. Ví dụ như khi được đốt nóng và có mặt chất xúc tác mangan đioxit (MnO_2), muối kali clorat ($KClO_3$) phân hủy hoàn toàn thành kali clorua (KCl) và oxi theo phản ứng :



$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

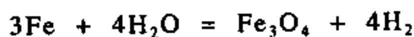
Nhưng KCl và O_2 không thể kết hợp lại với nhau tạo thành $KClO_3$. Những phản ứng chỉ xảy ra theo một chiều như vậy gọi là *phản ứng một chiều.*

Khi cho khí hiđro đi qua oxit sắt từ (Fe_3O_4) được đốt nóng đến 500°*C*, xảy ra phản ứng tạo thành Fe và H_2O :



$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

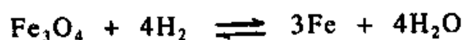
Ngược lại nếu cho sắt hạt tác dụng với hơi nước ở 500°*C* ta lại thu được H_2 và Fe_3O_4 theo phản ứng ngược lại :



$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

Như vậy ở cùng điều kiện như nhau đã xảy ra hai phản ứng ngược chiều nhau, nghĩa là phản ứng đó có thể thực hiện theo hai chiều. Những phản ứng đó được gọi là *phản ứng thuận nghịch*. Khi viết phương trình phản ứng thuận nghịch, người ta thay dấu = bằng dấu $\rightleftharpoons$

Ví dụ :



$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O$$

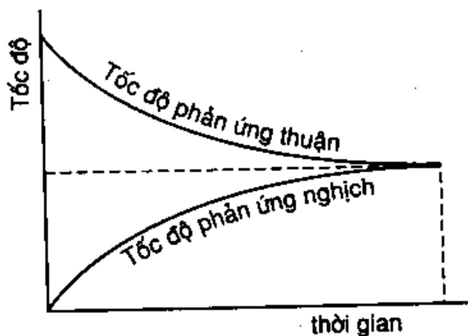
Về lí thuyết có thể nói mọi phản ứng đều thuận nghịch nhưng trong thực tế phản ứng đó chuyển dịch hầu như hoàn toàn về một phía mà thôi.

Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là không thể thực hiện được một cách hoàn toàn, nghĩa là các chất phản ứng không thể biến hết thành các sản phẩm.

Ví dụ : Khi trộn 1 *mol* khí CO_2 với 1 *mol* khí H_2 ở trong bình kín, rồi đốt nóng đến 1200°*C*, nếu giữ cho nhiệt độ không đổi, thì khi tạo nên 0,6 *mol* khí CO và 0,6 *mol* hơi nước, nhận thấy phản ứng ngừng lại. Lúc bấy giờ ở trong bình còn lại 0,4 *mol* CO_2 và 0,4 *mol* H_2. Sở dĩ ta thấy phản ứng về bề ngoài hình như ngừng lại là vì trong đó có phản ứng nghịch xảy ra, nghĩa là :



$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$



Hình 86-Sự biến đổi của tốc độ phản ứng thuận và tốc độ của phản ứng nghịch

Sau khi trộn CO_2 với H_2, chúng bắt đầu tác dụng với nhau tạo nên CO và H_2O. Do phản ứng xảy ra, nồng độ của CO_2 và H_2 giảm dần theo thời gian và tốc độ của phản ứng thuận giảm dần. Nhưng đồng thời những sản phẩm của phản ứng thuận là CO và H_2O lại bắt đầu tác dụng với nhau tạo nên CO_2 và H_2O. Nồng độ của CO và H_2O do phản ứng thuận tạo ra được tăng lên dần. Đến một lúc nào đó, *tốc độ của phản ứng thuận bằng tốc độ của phản ứng nghịch* (hình 86).

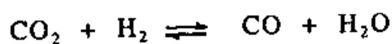
Lúc đó, trong mỗi đơn vị thời gian có bao nhiêu phân tử CO_2 và H_2 mất đi do phản ứng thuận thì có bấy nhiêu phân tử CO_2 và H_2 được tạo nên do phản ứng nghịch. Bởi vậy dù có để lâu bao nhiêu đi nữa, nếu các điều kiện bên ngoài được giữ không đổi, nồng độ của cả bốn chất trong hệ phản ứng trên đây vẫn không đổi.

Nếu làm thí nghiệm của phản ứng nghịch, nghĩa là trộn 1 *mol* CO với 1 *mol* H_2O trong bình kín và cũng đốt nóng đến 1200°*C* thì cũng thu được những kết quả như trên : 0,4 *mol* CO_2, 0,4 *mol* H_2, 0,6 *mol* CO và 0,6 *mol* H_2O.

Một hệ phản ứng khi có tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch được gọi là ở trạng thái *cân bằng hóa học*. Nhìn bề ngoài lúc đó tưởng chừng phản ứng đã ngừng lại ($\Delta G = 0$) nhưng thực tế vẫn luôn luôn diễn ra đồng thời quá trình thuận và quá trình nghịch cho nên cân bằng đó được gọi là *cân bằng động*.

Hằng số cân bằng. Định luật tác dụng khối lượng

Đối với phản ứng thuận nghịch đã xét trên đây :



$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

Tốc độ của phản ứng thuận tại mỗi một thời điểm là :

$$v_t = k_t \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2}$$

v_t là tốc độ phản ứng thuận k_t là hằng số tốc độ của phản ứng thuận, C_{CO_2} và C_{H_2} là nồng độ của CO_2 và H_2 lúc xác định tốc độ.

Tốc độ của phản ứng nghịch tại mỗi một thời điểm là :

$$v_n = k_n \cdot C_{CO} \cdot C_{H_2O}$$

v_n là tốc độ của phản ứng nghịch, k_n là hằng số tốc độ của phản ứng nghịch, C_{CO} và C_{H_2O} là nồng độ của CO và H_2O lúc xác định tốc độ.

Khi phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng :

$$v_t = v_n$$

nghĩa là :

$$k_t \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2} = k_n \cdot C_{CO} \cdot C_{H_2O}$$

hay :
$$\frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = \frac{k_t}{k_n}$$

Đặt :
$$\frac{k_t}{k_n} = K$$

ta có :
$$\frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} = K$$

Vì k_t và k_n là những hằng số tại một nhiệt độ nhất định nên K cũng là hằng số tại nhiệt độ đó. Hằng số K được gọi là *hằng số cân bằng* ; C_{CO_2} , C_{H_2} , C_{CO} và C_{H_2O} là nồng độ của các chất khi cân bằng.

Hằng số cân bằng K cho thấy tích nồng độ của các sản phẩm phản ứng lớn hơn hay bé hơn tích nồng độ của các chất phản ứng bao nhiêu lần. Cũng như hằng số tốc độ, hằng số cân bằng không phụ thuộc vào nồng độ các chất phản ứng mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Tại một nhiệt độ, mỗi cân bằng hóa học có một hằng số cân bằng đặc trưng cho nó.

Tổng quát hơn, nếu có một phản ứng thuận nghịch :



$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons eE + gG + \ldots$$

hằng số cân bằng tại mỗi một nhiệt độ là :

$$K = \frac{C_E^e \cdot C_G^g \ldots}{C_A^a \cdot C_B^b \ldots}$$

trong đó C_A , C_B , C_E và C_G là nồng độ của các chất A, B, E và G là lúc cân bằng, thường nói gọn là *nồng độ cân bằng*. Những số mũ a, b, e và g là những hệ số của các chất trong phương trình phản ứng.

Đây là biểu thức của *định luật tác dụng khối lượng* áp dụng vào cân bằng hóa học của Gunbe và Oagơ.

"Khi một hệ đồng thể đạt đến trạng thái cân bằng, tích nồng độ của sản phẩm phản ứng với số mũ thích hợp chia cho tích nồng độ của các chất phản ứng với số mũ thích hợp luôn luôn là hằng số ở một nhiệt độ không đổi"

Như đã biết trong chương trước, định luật tác dụng khối lượng chỉ áp dung cho những phản ứng đơn giản mà không áp dụng được cho những phản ứng phức tạp, nghĩa là đối với những phản ứng này bậc của phản ứng không bằng tổng các hệ số các chất trong

phương trình phản ứng. Nhưng đối với các cân bằng hóa học, người ta nhận thấy rằng không phụ thuộc vào cơ chế của phản ứng, định luật tác dụng khối lượng vẫn được áp dụng đúng.

Ví dụ. Phản ứng thuận nghịch :



$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

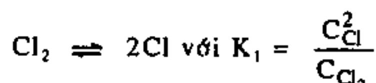
có biểu thức tính tốc độ của phản ứng thuận là :

$$v = k.C_{CO} \cdot C_{Cl_2}^{1,5}$$

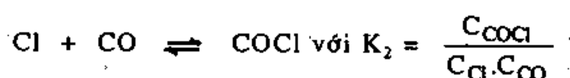
nghĩa là có bậc phản ứng là 2,5, nhưng biểu thức tính hằng số cân bằng vẫn là :

$$\frac{C_{COCl_2}}{C_{CO} \cdot C_{Cl_2}} = K$$

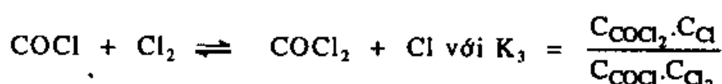
Trở lại cơ chế của phản ứng này, tất cả những biến hóa trong cơ chế đó đều ở trạng thái cân bằng :



$$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl \text{ với } K_1 = \frac{C_{Cl}^2}{C_{Cl_2}}$$



$$Cl + CO \rightleftharpoons COCl \text{ với } K_2 = \frac{C_{COCl}}{C_{Cl} \cdot C_{CO}}$$



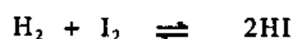
$$COCl + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2 + Cl \text{ với } K_3 = \frac{C_{COCl_2} \cdot C_{Cl}}{C_{COCl} \cdot C_{Cl_2}}$$

Nhân K_2 với K_3 ta có :

$$K_2 \,.\, K_3 = K = \frac{C_{COCl_2}}{C_{CO} \cdot C_{Cl_2}}$$

Như vậy trong phản ứng này, nồng độ cân bằng của $COCl_2$ chia cho nồng độ cân bằng của CO và Cl_2 vẫn là một hằng số.

Để thấy rõ đặc điểm của cân bằng hóa học, ta xét phản ứng thuận nghịch :



$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Ở 410°C , hằng số của tốc độ phản ứng thuận K_t = 0,0659 và hằng số tốc độ phản ứng nghịch k_n = 0,0017 nên hằng số cân bằng là :

$$K = \frac{k_t}{k_n} = \frac{0{,}0659}{0{,}0017} = 48$$

Giả dụ lúc ban đầu ta trộn 1*mol*H_2 với 1*mol*I_2 ở trong bình có dung tích 1*l*, khi đạt đến cân bằng ở 410°*C*, nồng độ các chất sẽ là bao nhiêu ?

Gọi x là nồng độ của HI lúc cân bằng, nồng độ của H_2 lúc cân bằng sẽ bằng nồng độ của I_2 lúc cân bằng là $1 - \frac{x}{2}$. Áp dụng định luật tác dụng khối lượng ta có :

$$\frac{x^2}{\left(1-\frac{x}{2}\right)\left(1-\frac{x}{2}\right)} = 48$$

Giải phương trình này sẽ được :

$$C_{HI} = x = 1{,}552\ mol/l \text{ và } C_{H_2} = C_{I_2} = 1 - 0{,}776 = 0{,}224\ mol/l$$

Trường hợp cân bằng được thiết lập giữa các chất khí, người ta có thể thay nồng độ các chất trong biểu thức tính hằng số cân bằng K bằng *áp suất riêng* của các chất đó trong hỗn hợp.

Ví dụ. Đối với phản ứng thuận nghịch giữa các khí :



$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons eE + gG + \ldots$$

biểu thức của định luật tác dụng khối lượng có thể được viết là :

$$\frac{p_E^e . p_G^g \ldots}{p_A^a . p_B^b \ldots} = K_p$$

trong đó p_A, p_B, p_E và p_G *là áp suất riêng của các chất* A, B, E và G lúc cân bằng, K_p là hằng số cân bằng tính từ áp suất riêng. Để phân biệt với hằng số K_p này, hằng số cân bằng K tính từ nồng độ được kí hiệu là K_c.

Vì áp suất riêng của mỗi khí tại một nhiệt độ nhất định là tỉ lệ với số phân tử trong đơn vị thể tích :

$$p = \frac{n}{V} RT$$

$\frac{n}{V}$ là số mol trong đơn vị thể tích, chính là nồng độ C :

$$C = \frac{n}{V}$$

Do đó : $\quad p = CRT$

Thay giá trị của p vào biểu thức tính K_p trên đây ta được :

$$K_p = \frac{(C_E RT)^e . (C_G RT)^g \ldots}{(C_A RT)^a . (C_B RT)^b \ldots}$$

$$K_p = \frac{C_E^e . C_G^g \ldots}{C_A^a . C_B^b \ldots} (RT)^{(e + g + \ldots) - (a + b + \ldots)}$$

Vậy :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

trong đó $\quad \Delta n = (e + g + \ldots) - (a + b + \ldots)$

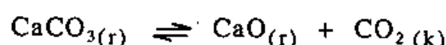
Như vậy đối với phản ứng thuận nghịch, trong đó số phân tử chất phản ứng bằng số phân tử sản phẩm ($\Delta n = 0$), ví dụ như phản ứng $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ hay phản ứng :

$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$, các hằng số K_p và K_c bằng nhau.

Giống với K_c hằng số cân bằng K_p không phụ thuộc vào áp suất riêng của các chất phản ứng mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Đối với những *hệ phản ứng dị thể*, người ta chứng minh được rằng hằng số cân bằng chỉ phụ thuộc vào pha khí hoặc pha lỏng (trong trường hợp dung dịch).

Ví dụ 1. Đối với phản ứng thuận nghịch :



$$CaCO_{3(r)} \rightleftharpoons CaO_{(r)} + CO_{2\,(k)}$$

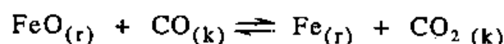
hằng số cân bằng chỉ phụ thuộc vào nồng độ hay áp suất của khí CO_2

$$K_c = C_{CO_2}$$

và

$$K_p = P_{CO_2}$$

Ví dụ 2. Đối với phản ứng thuận nghịch :



$$FeO_{(r)} + CO_{(k)} \rightleftharpoons Fe_{(r)} + CO_{2\,(k)}$$

các hằng số cân bằng :

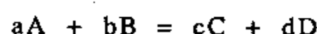
$$K_c = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}}$$

và

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

Hằng số cân bằng và năng lượng Gip

Đối với phản ứng :



$$aA + bB = cC + dD$$

Trường hợp các chất A, B, C và D đều là chất khí. Dựa vào nguyên lí thứ hai của nhiệt động học người ta có thể rút ra hệ thức sau đây cho phản ứng :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT\ln\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

trong đó ΔG_T là biến thiên năng lượng Gip của phản ứng ở nhiệt độ T, ΔG_T^o là biến thiên năng lượng Gip của phản ứng ở nhiệt độ T khi áp suất riêng của các chất bằng đơn vị, p_A, p_B, p_C và p_D là áp suất riêng của các chất A, B, C và D tương ứng, R là hằng số khí (R = 8,314 *J/mol .độ*).

Khi phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng :

$$\Delta G_T = 0$$

nên :

$$\Delta G_T^o = -RT\ln\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

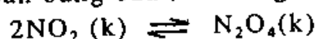
Vậy :

$$\Delta G_T^o = -RT\ln K_p$$

hoặc : $$\Delta G^{o}_{T} = -2,303\ RT\lg K_{p}$$

Hệ thức này cho thấy hằng số cân bằng phụ thuộc vào bản chất các chất phản ứng (ΔG^{o}) và nhiệt độ. Khi ΔG^{o} càng âm ($\Delta G^{o} << 0$), hằng số cân bằng K_p càng lớn ($K_p >> 1$) và trong hỗn hợp cân bằng, lượng chất sản phẩm càng lớn hơn lượng chất phản ứng. Ngược lại khi ΔG^{o} càng dương ($\Delta G^{o} >> 0$), hằng số cân bằng K_p càng bé ($K_p << 1$) và trong hỗn hợp cân bằng, lượng chất phản ứng càng lớn hơn lượng chất sản phẩm. Dựa vào hệ thức này, từ năng lượng Gip có thể tính hằng số cân bằng K_p và áp dụng định luật tác dụng khối lượng có thể tính được áp suất riêng của các chất lúc cân bằng.

Ví dụ. Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



$$2NO_2\ (k) \rightleftharpoons N_2O_4(k)$$

ở 298°K khi biết $\Delta H^{o}_{298} = -58,040\ kJ$ và $\Delta S^{o}_{298} = -176,6\ J/mol\ .độ$

Ta có :

$$\Delta G^{o}_{298} = \Delta H^{o}_{298} - T\Delta S^{o}_{298}$$
$$= -58040 + 298 \times 176,6$$
$$= -5400\ J/mol$$

Mà : $$\lg K_p = -\frac{\Delta G^{o}}{2,303RT}$$
$$= \frac{5400}{2,303 \times 8,314 \times 298} = 0,95$$

Vậy :

$$K_p = 8,9$$

Hay : $$\frac{p_{N_2O_4}}{p^2_{NO_2}} = 8,9$$

Như vậy nếu lúc ban đầu ta lấy $p_{NO_2} = p_{N_2O_4} = 1atm$, ở nhiệt độ thường phản ứng tự phát xảy ra tạo nên N_2O_4 với tỉ lệ lớn hơn.

Trường hợp các chất A, B, C và D đều là chất tan trong dung dịch loãng. Ta có hệ thức tương tự :

$$\Delta G_T = \Delta G^{o}_{T} + RT\ln\frac{C^c_C . C^d_D}{C^a_A . C^b_B}$$

trong đó C_A, C_B, C_C và C_D là nồng độ các chất A, B, C và tính bằng *mol/l*

Khi phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng :

$$\Delta G_T = 0$$

Nên : $$\Delta G^{o}_{T} = -RT\ln\frac{C^c_C . C^d_D}{C^a_A . C^b_B}$$

Vậy :

$$\Delta G^o_T = -RT\ln K_C$$

Hoặc :

$$\Delta G^o_T = -2{,}303RT\lg K_C$$

Ví dụ. Tính hằng số cân bằng K_C của phản ứng este hóa :



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Khi biết $\Delta H^o_{298} = -3.828\ kJ$ và $\Delta S^o_{298} = 8{,}7\ J/mol\ .độ$

Ta có : $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$

$$\Delta G^o = -3{,}828 - 298 \times 8{,}7$$

$$\Delta G^o = -6421\ J/mol$$

mà : $$\lg K_C = -\frac{\Delta G^o}{2{,}303RT}$$

$$\lg K_C = \frac{6421}{2{,}303 \times 8{,}314 \times 298} = 1{,}126$$

Vậy : $K_C = 13{,}6$

Hay : $$\frac{C_{CH_3COOC_2H_5} \cdot C_{H_2O}}{C_{CH_3COOH} \cdot C_{C_2H_5OH}} = 13{,}6$$

Quan hệ của hằng số cân bằng với nhiệt độ và nhiệt phản ứng. Từ hệ thức :

$$\Delta G^o = -RT\ln K$$

và phương trình :

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

Rút ra :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

Hệ thức mới này cho thấy nếu ΔH^o và ΔS^o không thay đổi theo nhiệt độ, lnK là hàm tuyến tính của $\frac{1}{T}$. Vẽ đường biểu diễn của hàm đó theo $\frac{1}{T}$ ta sẽ xác định được $\frac{\Delta H^o}{R}$ bằng đồ thị.

Mặt khác gọi K_1 và K_2 là hằng số cân bằng ở các nhiệt độ T_1 và T_2 ta có :

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^o}{RT_1} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^o}{RT_2} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

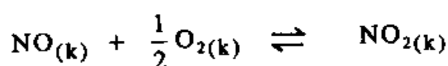
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

hoặc :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^o}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Hệ thức này cho phép tính hằng số cân bằng ở bất kì nhiệt độ nào nếu biết nhiệt phản ứng và hằng số cân bằng tại một nhiệt độ khác. Mặt khác nếu biết hằng số cân bằng ở hai nhiệt độ khác nhau, ta có thể tính được nhiệt phản ứng.

Ví dụ 1. Tính hằng số cân bằng K_p ở 325°C của phản ứng.



$$NO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightleftharpoons NO_{2(k)}$$

biết $\Delta H^o = -56{,}484\ kJ$ và $K_p = 1{,}3.10^6$ ở 25°C

Thay các giá trị của K_p và ΔH^o và R vào hệ thức :

$$\lg \frac{K_{325}}{K_{25}} = -\frac{\Delta H^o}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Ta có :

$$\lg \frac{K_{325}}{1{,}3.10^6} = \frac{56484}{2{,}303 \times 8{,}314}\left(\frac{1}{598} - \frac{1}{298}\right)$$

$$\lg K_{325} = 1{,}147$$

Vậy :

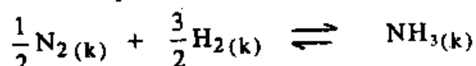
$$K_{325} = 14$$

Hay :

$$\frac{p_{NO_2}}{p_{NO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 14$$

Như vậy khi nhiệt độ tăng, hằng số cân bằng của phản ứng này ($\Delta H < 0$) giảm xuống.

Ví dụ 2. Tính ΔH^o của phản ứng :



$$\frac{1}{2}N_{2(k)} + \frac{3}{2}H_{2(k)} \rightleftharpoons NH_{3(k)}$$

Khi biết K_p ở 400°C là $1{,}3.10^{-2}$ và ở 500°C là $3{,}8.10^{-3}$

Ta có :

$$\lg \frac{3{,}8.10^{-3}}{1{,}3.10^{-2}} = -\frac{\Delta H^o}{2{,}303 \times 8{,}314}\left(\frac{1}{773} - \frac{1}{673}\right)$$

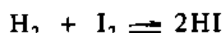
Rút ra :

$$\Delta H^o = -53{,}136\ kJ$$

Những yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học. Nguyên lí Lơ Satơliê

Ảnh hưởng của nồng độ. Bản thân định luật tác dụng khối lượng là định luật về ảnh hưởng của nồng độ các chất đến cân bằng hóa học.

Ta xét phản ứng :



$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

ở trạng thái cân bằng.

Lúc cân bằng, tốc độ của phản ứng thuận là :

$$v_t = k_t C_{H_2} \cdot C_{I_2}$$

Nếu tăng nồng độ của H_2 chẳng hạn lên hai lần, tốc độ của phản ứng thuận lúc bấy giờ là :

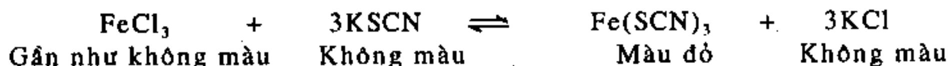
$$v'_t = k_t 2C_{H_2} \cdot C_{I_2}$$

So sánh hai tốc độ đó ta thấy rõ ngay sau khi tăng nồng độ của H_2, tốc độ phản ứng thuận tăng lên hai lần. Tốc độ phản ứng thuận tăng lên làm tăng nồng độ của HI, chúng ta nói rằng cân bằng đã *chuyển dịch theo chiều thuận*.

Nếu không tăng nồng độ của H_2 mà tăng nồng độ của HI lên hai lần, tính toán tương tự như trên ta thấy ngay sau khi tăng nồng độ HI lên hai lần, tốc độ phản ứng nghịch tăng lên 4 lần, nghĩa là *cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch*.

Như vậy *khi một hệ phản ứng đang ở trạng thái cân bằng, nếu tăng nồng độ của một chất nào đó, cân bằng sẽ chuyển dịch về phía làm giảm sự tăng đó và ngược lại.*

Để có thể quan sát được bằng mắt sự chuyển dịch cân bằng khi thay đổi nồng độ các chất, chúng ta xét phản ứng sau đây ở trong dung dịch :



$FeCl_3$	+	3KSCN	$\rightleftharpoons$	$Fe(SCN)_3$	+	3KCl
Gần như không màu		Không màu		Màu đỏ		Không màu

Khi cho thêm $FeCl_3$ hay KSCN vào hỗn hợp cân bằng, cân bằng chuyển dịch sang bên phải (chiều thuận). Điều này dễ dàng nhận thấy vì màu đỏ của dung dịch đậm lên.Ngược lại nếu thêm KCl vào hỗn hợp cân bằng, màu đỏ của dung dịch nhạt bớt, nghĩa là cân bằng chuyển dịch sang bên trái (chiều nghịch).

Ảnh hưởng của nhiệt độ. Cân bằng hóa học cũng chuyển dịch khi nhiệt độ thay đổi.

Qua hệ thức vừa xét trên đây (trang 186) về quan hệ giữa hằng số cân bằng và nhiệt độ, ta thấy rằng sự biến đổi của hằng số cân bằng theo nhiệt độ được quyết định bởi dấu của ΔH^o.

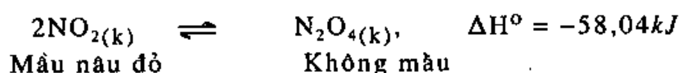
Nếu $\Delta H^o > 0$ (phản ứng thu nhiệt), hằng số cân bằng K tăng lên khi nhiệt độ tăng. Mà $K = \frac{k_t}{k_n}$. Vậy nhiệt độ tăng đã làm cho k_t tăng mạnh hơn k_n, nghĩa là tốc độ phản ứng thuận tăng nhanh hơn phản ứng nghịch và cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, chiều của phản ứng thu nhiệt. Ngược lại khi nhiệt độ giảm hằng số K giảm, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, chiều của phản ứng phát nhiệt.

Nếu $\Delta H^o < 0$ (phản ứng phát nhiệt), hằng số cân bằng K giảm khi nhiệt độ tăng. Như vậy trong trường hợp này, nhiệt độ tăng đã làm cho k_n tăng mạnh hơn k_t , nghĩa là

tốc độ phản ứng nghịch tăng nhanh hơn phản ứng thuận và cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, chiều của phản ứng thu nhiệt. Ngược lại khi nhiệt độ giảm, lập luận như trên ta thấy cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, chiều của phản ứng phát nhiệt.

Vậy khi một hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu tăng nhiệt độ của hệ, cân bằng sẽ chuyển dịch về phía phản ứng thu nhiệt và ngược lại.

Để làm ví dụ chúng ta lấy lại cân bằng phản ứng vừa xét trên đây :



$$2NO_{2(k)} \rightleftharpoons N_2O_{4(k)}, \quad \Delta H^o = -58{,}04kJ$$

Màu nâu đỏ — Không màu

ở 298°*K* ta có $K_p = 8{,}9$, nghĩa là $p_{N_2O_4} = 8{,}9p^2_{NO_2}$

Khi làm lạnh hỗn hợp cân bằng đó bằng cách nhúng bình đựng hỗn hợp vào nước đá, màu nâu đỏ của khí giảm bớt vì cân bằng đã chuyển dịch về phía tạo thành phân tử N_2O_4 không có màu.

Thật vậy ở 273°*K* ta có :

$$\Delta G^o_{273} = -58040 + 273 \times 176{,}6$$

$$= -9829\ J/mol$$

$$\lg K_p = \frac{9829}{2{,}303 \times 8{,}314 \times 273} = 1{,}88$$

$$K_p = 75{,}8, \text{ nghĩa là } p_{N_2O_4} = 75{,}8\ p^2_{NO_2}$$

Như vậy ở 0°*C*, tỉ lệ N_2O_4 ở trong hỗn hợp tăng lên so với khi ở 25°*C*.

Nếu nhúng bình đựng hỗn hợp khí vào nước sôi, màu của hỗn hợp khí tăng lên, nghĩa là cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành phân tử NO_2 màu nâu đỏ.

Thật vậy ở 373°*K* ta có :

$$\Delta G^o_{373} = -58040 + 373 \times 176{,}6$$

$$= 7831\ J/mol$$

$$\lg K_p = -\frac{7831}{2{,}303 \times 8{,}314 \times 373} = -1{,}09$$

$$K_p = 0{,}081, \text{ nghĩa là } p_{N_2O_4} = 0{,}081\ p^2_{NO_2}$$

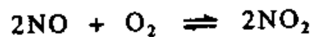
Như vậy ở 100°*C*, tỉ lệ NO_2 ở trong hỗn hợp tăng lên so với khi ở 25°*C*.

Rõ ràng là khi hạ thấp nhiệt độ, cân bằng hóa học trên đây chuyển dịch sang bên phải, chiều phát nhiệt và khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch sang bên trái, chiều thu nhiệt.

Ảnh hưởng của áp suất. Giả dụ có một hệ phản ứng gồm các chất khí ở trạng thái cân bằng nếu tăng áp suất của hệ lên hai lần (bằng cách làm giảm thể tích), nồng độ của các chất ở trong hệ ngay sau khi tăng áp suất sẽ tăng lên hai lần. Chúng ta lập luận như sau. Trong cân bằng hóa học, tốc độ của phản ứng thuận bằng tốc độ của phản ứng nghịch. Nếu khi tăng áp suất của hệ, tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch đều

tăng lên một số lần như nhau thì cân bằng không thay đổi. Nhưng nếu hai tốc độ đó tăng lên không giống nhau thì cân bằng chuyển dịch.

Ví dụ. Phản ứng :



$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

lúc cân bằng có :

$$v_t = v_n$$
$$v_t = k_t C^2_{NO} \cdot C_{O_2}$$
$$v_n = k_n C^2_{NO_2}$$

Khi làm thể tích của hệ khí giảm xuống hai lần, nồng độ cân bằng của các chất đều tăng lên hai lần. Cho nên ngay sau khi tăng áp suất, tốc độ của phản ứng thuận là :

$$v'_t = k_t(2C_{NO})^2 \cdot 2C_{O_2}$$
$$= 8k_t C^2_{NO} \cdot C_{O_2}$$

nghĩa là :

$$v'_t = 8v_t$$

và tốc độ của phản ứng nghịch là :

$$v'_n = k_n(2C_{NO_2})^2$$
$$= 4k_n C^2_{NO_2}$$

nghĩa là :

$$v'_n = 4v_n$$

Như thế là ngay sau khi tăng áp suất của hệ lên hai lần, tốc độ của phản ứng thuận lớn hơn tốc độ của phản ứng nghịch, cân bằng chuyển dịch về bên phải, phía tạo nên NO_2. Nhìn vào phản ứng, ta thấy phía tạo nên NO_2 chính là phía làm giảm số phân tử chung ở trong hỗn hợp khí, mà áp suất của hỗn hợp tỉ lệ với số phân tử trong đơn vị thể tích, cho nên phía tạo nên NO_2 là phía làm giảm áp suất của hệ.

Nếu ta không làm giảm mà làm tăng thể tích của hệ phản ứng trên, nghĩa là làm giảm áp suất của hệ, lập luận như trên cân bằng sẽ chuyển dịch về phía phân hủy NO_2 thành NO và O_2, phía làm tăng áp suất của hệ.

Tương tự như vậy, đối với những phản ứng :



$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Khi tăng áp suất, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận, chiều làm giảm số phân tử và khi giảm áp suất, cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, chiều làm tăng số phân tử.

Như vậy *một hệ phản ứng của các chất khí, đang ở trạng thái cân bằng, nếu làm tăng áp suất chung của hệ, cân bằng sẽ chuyển dịch về phía làm giảm áp suất của hệ và ngược lại.*

Tất nhiên việc thay đổi áp suất của những hệ phản ứng như $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ hay $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ không làm cho cân bằng chuyển dịch vì tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch đều biến đổi giống nhau khi áp suất chung của hệ thay đổi.

Ảnh hưởng của chất xúc tác. Chất xúc tác có tác dụng làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận đồng thời cũng làm giảm một đại lượng bằng ấy năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch. Do đó số lần tăng tốc độ phản ứng thuận bằng số lần tăng tốc độ phản ứng nghịch, nghĩa là hằng số cân bằng không thay đổi. Vậy chất xúc tác không làm biến đổi hằng số cân bằng và nồng độ cân bằng của các chất mà chỉ làm cho phản ứng nhanh chóng đạt đến trạng thái cân bằng.

Nguyên lí Lơ Satơliê. Qua ảnh hưởng của các yếu tố trên đây đối với cân bằng hóa học chúng ta đi đến một nguyên lí tổng quát sau đây do nhà hóa học người Pháp là Lơ Satơliê (H.Le.Chatelier, 1850 - 1936) đưa ra 1884, được gọi là *nguyên lí Lơ Satơliê :*

"Một hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu chịu một tác dụng bên ngoài như sự thay đổi nồng độ, nhiệt độ, áp suất thì cân bằng chuyển dịch về phía làm giảm tác dụng bên ngoài đó".

Nguyên lí Lơ Satơliê có ý nghĩa rất lớn đối với hóa học. Nó cho phép tìm các điều kiện tối ưu cho một phản ứng hóa học để trong công nghiệp người ta tận dụng được tối đa nguyên liệu và nâng cao hiệu suất của phản ứng.

Ví dụ như đối với những phản ứng thu nhiệt và làm giảm số phân tử ở trong hệ để nâng cao hiệu suất của phản ứng người ta kết hợp nhiệt độ cao và áp suất cao.

Còn đối với những phản ứng cũng làm giảm số phân tử nhưng lại phát nhiệt thì vấn đề trở nên phức tạp hơn. Ta xét quá trình tổng hợp NH_3 ở trong công nghiệp làm ví dụ.

Vì là phản ứng phát nhiệt ($\Delta H < 0$), hiệu suất tạo thành NH_3 sẽ càng cao ở nhiệt độ càng thấp. Nhưng ở nhiệt độ thấp, cân bằng của phản ứng được đạt đến rất chậm cho nên cần phải duy trì phản ứng ở một nhiệt độ cao nào đó. Điều bất lợi này phải được bù lại bằng cách dùng áp suất cao và xúc tác. Trên thực tế quá trình tổng hợp NH_3 trong công nghiệp được thực hiện ở nhiệt độ 400 - 500°*C*, áp suất 400 - 1000 *atm* và chất xúc tác là bột Fe được hoạt hóa bằng Al_2O_3 và K_2O với hiệu suất chuyển hóa nguyên liệu gần như hoàn toàn.

Ngoài các yếu tố nhiệt độ và áp suất, trong một vài trường hợp người ta cũng lợi dụng cả yếu tố nồng độ các chất. Ví dụ như trong phản ứng $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, muốn chuyển hóa tốt khí CO người ta lấy rất dư hơi H_2O ; trong quá trình nung vôi: $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$, muốn nâng cao hiệu suất tạo thành CaO người ta hút hết khí CO_2 do phản ứng sinh ra.

Cần chú ý rằng nguyên lí Lơ Satơliê còn có thể áp dụng cho những quá trình cân bằng khác không liên quan với những biến hóa hóa học như những quá trình nóng chảy, sôi, kết tinh, hòa tan v.v...

Quy tắc pha

Trong những công trình đầu tiên của mình về nhiệt động hóa học, Gip đã phát hiện sự tồn tại của một quy tắc đơn giản có thể áp dụng cho tất cả mọi hệ ở trạng thái cân bằng. Đó là *quy tắc pha* được ông đề ra năm 1876 :

Đối với bất kì hệ cân bằng nào, tổng của số pha và số độ tự do bằng số cấu tử độc lập cộng với 2 :

$$P + F = C + 2$$

P là số pha, F là số độ tự do và C là số cấu tử độc lập ở trong hệ cân bằng.

Pha là một phần đồng nhất của hệ cách biệt với các phần khác của hệ bởi bề mặt phân chia, ở ngoài bề mặt đó, tính chất vật lí của nó biến đổi đột ngột.

Cấu tử độc lập của hệ là những chất cần thiết để tạo nên hệ đó. Trong những hệ không có phản ứng hóa học, số cấu tử độc lập bằng số chất có ở trong hệ cân bằng. Ví dụ như hệ gồm có nước đá, nước và hơi nước là hệ gồm ba pha (rắn, lỏng và khí) nhưng chỉ có một cấu tử độc lập vì chỉ có một chất H_2O. Khi trong hệ cân bằng có phản ứng hóa học, số cấu tử độc lập sẽ bằng số chất có ở trong hệ trừ đi số phản ứng xảy ra giữa các chất đó. Ví dụ như hệ cân bằng : $CaCO_3(r) \rightleftharpoons CaO(r) + CO_2(k)$ có ba pha nhưng chỉ có hai cấu tử độc lập vì giữa ba chất (hai rắn và một khí) có một phản ứng hóa học.

Số độ tự do là những yếu tố vật lí quyết định trạng thái của hệ nhưng không làm biến đổi bản chất của hệ cân bằng. Những yếu tố đó là nhiệt độ, áp suất và nồng độ.

Để hiểu rõ quy tắc pha ta lấy hệ gồm có một chất là H_2O đựng trong xi lanh có pitông di động (cho phép thay đổi áp suất) và xi lanh được đặt trong máy ổn nhiệt (cho phép thay đổi nhiệt độ). Nếu hệ chỉ có nước lỏng, nghĩa là có một pha (P = 1) và có một cấu tử độc lập (C = 1), theo quy tắc pha hệ đó có số độ tự do bằng 2 (vì 1 + F = 1 + 2), nghĩa là người ta có thể thay đổi tùy ý nhiệt độ và áp suất : nước lỏng có thể ở bất kì nhiệt độ nào (trong khoảng từ 0°*C* đến 100°*C*) và chịu bất kì áp suất nào.

Nếu hệ cân bằng có hai pha : nước và hơi nước (P = 2) số độ tự do sẽ bằng 1 (vì 2 + F = 1 + 2), nghĩa là áp suất của hơi nước được quyết định bởi nhiệt độ. Hơi nước cân bằng với nước lỏng có một áp suất hoàn toàn xác định ở tại mỗi một nhiệt độ. Đó là áp suất hơi bão hòa của nước tại mỗi một nhiệt độ đó.

Sau cùng nếu hệ cân bằng có ba pha : nước đá, nước và hơi nước thì số độ tự do của hệ bằng số không (vì 3 + F = 1 + 2), nghĩa là nhiệt độ cũng như áp suất đều hoàn toàn được xác định. Điều kiện đó là nhiệt độ 0.0099°*C* và áp suất hơi nước là 4,6 *mmHg* nghĩa là ở nhiệt độ nóng chảy của nước đá dưới áp suất thường.

Một ví du khác là hệ cân bằng hóa học : $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$. Số độ tự do của hệ bằng một (vì 3 + F = 2 + 2), nghĩa là chúng ta có thể làm biến đổi theo ý muốn chỉ một yếu tố thôi. Nếu yếu tố biến đổi đó là nhiệt độ thì những yếu tố khác phải được xác định một cách chặt chẽ ngoài ý muốn của chúng ta.

Như đã biết hằng số cân bằng của phản ứng là : $K_p = p_{CO_2}$. Hằng số đó liên hệ với nhiệt độ và bản chất của chất phản ứng bởi hệ thức :

$$-RT\ln p_{CO_2} = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

Hai đại lượng biến đổi trong hệ thức này là p_{CO_2} và T. Ứng với một giá trị T chỉ có một giá trị hoàn toàn xác định của p_{CO_2}. Như vậy có nghĩa là hệ cân bằng đó có một độ tự do (F = 1).

CHƯƠNG IX

DUNG DỊCH

Hệ phân tán

Khi làm phân tán những hạt rất nhỏ của một chất vào một chất khác (môi trường), hệ được tạo nên gọi là *hệ phân tán*. Tùy theo trạng thái tập hợp của chất phân tán và của môi trường mà có các hệ phân tán khác nhau. Quan trọng hơn hết đối với hóa học là hệ phân tán mà môi trường là chất lỏng.

Tính chất của hệ phân tán, trước nhất là độ bền, phụ thuộc nhiều vào kích thước của hạt phân tán. Nếu hạt có kích thước rất lớn hơn so với phân tử, hệ phân tán sẽ không bền, chất phân tán lắng xuống tương đối nhanh khi nó nặng hơn môi trường hoặc nổi lên trên khi nhẹ hơn môi trường. Những hệ phân tán kém bền gồm hạt phân tán có kích thước tương đối lớn được gọi là *hệ lơ lửng*. Ngược lại nếu chất phân tán ở dạng phân tử hay ion, hệ sẽ rất bền và được gọi là *dung dịch phân tử*, hay thường gọi tắt là *dung dịch*. Trung gian giữa hệ lơ lửng và dung dịch là *dung dịch keo*. Hệ lơ lửng được chia ra làm hai loại : huyền phù và nhũ tương. Trong *huyền phù*, chất phân tán là chất rắn, còn trong *nhũ tương*, là chất lỏng. Một ví dụ của hệ phân tán phức tạp là sữa. Nhưng chất chủ yếu có trong sữa ngoài nước là mỡ, cazein và đường. Mỡ ở dạng nhũ tương, cazein ở dạng dung dịch keo và đường ở dạng dung dịch phân tử.

Giữa các hệ phân tán vừa nêu trên đây tuy không có một ranh giới rõ rệt nhưng có thể phân chia một cách gần đúng là các hạt phân tán của hệ lơ lửng có kích thước $>100m\mu$, của dung dịch phân tử, $<1m\mu$ và của hệ keo, từ $1m\mu$ đến $100m\mu$ ($1m\mu = 10^{-6}m$).

Hệ phân tán quan trọng và thường gặp hơn hết là dung dịch phân tử.

Dung dịch phân tử

Dung dịch phân tử hay còn gọi là dung dịch có vai trò quan trọng trong thiên nhiên, đời sống và khoa học. Những quá trình sinh lí ở trong cơ thể sinh vật, nhiều quá trình sản xuất hóa chất trong công nghiệp, sự hình thành đá trầm tích v.v.... trong đa số trường hợp đều xảy ra ở trong dung dịch. Sở dĩ dung dịch có tính phổ biến như vậy là vì quá trình tan là một quá trình tự phát, nghĩa là kèm theo sự giảm năng lượng Gip ($\Delta G<0$).

Dung dịch được chia làm : dung dịch khí (hỗn hợp khí) dung dịch lỏng và dung dịch rắn. Trong chương này chúng ta chỉ xét đến dung dịch lỏng.

Trong dung dịch lỏng, chất phân tán được gọi là *chất tan* còn môi trường phân tán được gọi là *dung môi*. Việc xác định chất tan và dung môi trong dung dịch lỏng của chất khí và chất rắn là dễ dàng, nhưng trong dung dịch lỏng của chất lỏng là không đơn giản. Trong trường hợp này người ta dựa vào tỉ lệ về lượng của hai chất lỏng : chất có lượng nhiều hơn là dung môi và chất có lượng ít hơn là chất tan.

Quá trình hòa tan. Trong dung dịch lỏng, chất tan và dung môi trộn lẫn mật thiết với nhau thành một hệ đồng nhất. Tính đồng nhất đó làm cho dung dịch giống với hợp chất hóa học. Mặt khác quá trình tạo thành dung dịch thường kèm theo sự biến đổi về năng lượng nhiệt và thể tích. Điều này càng làm cho dung dịch gần với hợp chất hóa học. Tuy nhiên, khác với hợp chất hóa học, dung dịch có thành phần biến đổi liên tục trong một khoảng nồng độ, nhiệt độ và áp suất. Vì không có thành phần xác định và không tuân theo định luật tỉ lệ bội và định luật đương lượng, dung dịch gần với hỗn hợp cơ học (một hỗn hợp không đồng nhất có thể tách ra từng phần riêng nhờ phương pháp cơ học hay phương pháp vật lí đơn giản).

Như vậy rõ ràng không thể coi dung dịch như là một hỗn hợp cơ học đơn thuần hay là một hợp chất hóa học và không thể coi quá trình tan như là một quá trình trộn lẫn cơ học đơn thuần hay là một phản ứng hóa học.

Thật vậy quá trình tan của một chất trong một dung môi thường gồm có quá trình lí học và quá trình hóa học. Tùy thuộc vào bản chất của chất tan và của dung môi trong mỗi một trường hợp cụ thể có thể quá trình này thể hiện trội hơn quá trình kia. Quá trình lí học bao gồm sự tách rời khỏi nhau của các hợp chất tan để đi vào dung môi. Quá trình đó thu nhiệt. Còn quá trình hóa học là tương tác giữa các hạt chất tan với dung môi và được gọi là *sự sonvat* hóa (tiếng Latinh, *solvere* có nghĩa là tan). Trong trường hợp dung môi là nước, quá trình hóa học đó được gọi là sự hiđrat hóa (tiếng Hilạp, *hidrox* có nghĩa là nước). Quá trình sonvat hóa là quá trình phát nhiệt. Do những tương tác khác nhau ở trong dung dịch mà sinh ra những hợp chất có thành phần biến đổi giữa hạt chất tan và dung môi. Những hợp chất đó được gọi là sonvat, trong dung dịch nước chúng được gọi là *hiđrat*. Nói chung sonvat được tạo nên càng dễ và sẽ càng bền khi các phân tử dung môi càng có cực. Trong những dung môi thông thường, nước là phân tử có cực mạnh nên dễ tạo nên hiđrat. Nước trong hiđrat đôi khi liên kết rất bền với chất tan, khi chất tan tách ra khỏi dung dịch, nước đó vẫn nằm trong tinh thể chất tan. Những tinh thể trong thành phần có nước được gọi là *hiđrat tinh thể* và nước đó được gọi là *nước kết tinh*. Để biểu diễn thành phần của hiđrat tinh thể người ta viết công thức hóa học của hợp chất có kèm theo số phân tử nước kết tinh, ví dụ như $CuSO_4.5H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$ v.v... Tuy nhiên trong phương trình của phản ứng hóa học, để đơn giản, người ta chỉ viết công thức hóa học của hợp chất ở dạng khan. Ngày nay người ta đã xác định được rằng liên kết trong các sonvat nói chung và các hiđrat nói riêng được thực hiện hoặc nhờ tương tác tĩnh điện giữa các chất hoặc nhờ liên kết hiđro. Có lẽ cả hai yếu tố đó đều có trong sự tạo thành hiđrat của rượu etylic từ các phân tử có cực C_2H_5OH và H_2O.

Theo *quan điểm nhiệt động học*, một chất có thể tan trong một dung môi ở áp suất và nhiệt độ không đổi khi năng lượng Gip của hệ giảm xuống, nghĩa là :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Khi chất rắn hay chất lỏng, với trạng thái sắp xếp có trật tự của các hạt chất, tan thành dung dịch, với trạng thái sắp xếp kém trật tự hơn, entropi của hệ tăng lên, $\Delta S > 0$.

Điều đó thúc đẩy quá trình hòa tan và yếu tố entropi đóng góp phần đặc biệt đáng kể vào biến thiên năng lượng Gip ở những nhiệt độ cao. Bởi vậy độ tan của chất rắn và chất lỏng thường tăng lên khi nhiệt độ tăng.

Khi chất khí với trạng thái chuyển động hỗn loạn của các phân tử, tan thành dung dịch, những phân tử khí phần bị sonvat hóa và phần bị dung môi cản trở nên entropi của hệ giảm xuống, $\Delta S < 0$. Nhưng phần đóng góp của yếu tố entropi vào biến thiên năng lượng Gip là cực tiểu ở những nhiệt độ thấp cho nên độ tan của các khí tăng lên khi làm lạnh.

Trong quá trình tan, entanpi của hệ có thể tăng lên hoặc giảm xuống. Biến thiên entanpi của hệ đó gọi là *nhiệt hòa tan* và bằng nhiệt của quá trình lí học cộng với nhiệt của quá trình sonvat hóa. Quá trình lí học chính là quá trình biến đổi trạng thái tập hợp của chất và nhiệt của quá trình lí học là nhiệt chuyển pha. Do đó *nhiệt hòa tan* của một chất ΔH_t bằng tổng của nhiệt chuyển pha ΔH_{cp} và nhiệt sonvat hóa ΔH_s,

$$\Delta H_t = \Delta H_{cp} + \Delta H_s$$

Khi hòa tan chất khí, $\Delta H_t = \Delta H_s$, nghĩa là $\Delta H_t < 0$ vì không cần phải tiêu thụ năng lượng để phá vỡ kiến trúc của chất khí. Bởi vậy quá trình hòa tan chất khí luôn luôn phát nhiệt.

Khi năng lượng liên kết giữa các hạt trong chất tan càng lớn, nhiệt chuyển pha sẽ càng lớn. Đối với những tinh thể phân tử và chất lỏng, lực tương tác giữa các phân tử chỉ là lực Van de Van và có thể cả lực liên kết hiđro nữa cho nên nhiệt chuyển pha về giá trị tuyệt đối bé hơn nhiệt sonvat hóa. Bởi vậy quá trình hòa tan những chất như đường, glixerin, rượu etylic v.v...cũng là quá trình phát nhiệt.

Nếu trong quá trình hòa tan tinh thể phân tử không xảy ra rõ rệt quá trình sonvat hóa các phân tử và bản thân phân tử là không cực thì quá trình đó không kèm theo sự biến đổi về nhiệt. Ví dụ như khi hòa tan tinh thể iot trong cacbon tetraclorua (CCl_4), nhiệt hòa tan gần như bằng số không và động lực của quá trình là sự tăng entropi của hệ.

Khi hòa tan những tinh thể ion, liên kết hóa học giữa các ion phải dứt ra dưới tác dụng của dung môi, nhiệt chuyển pha chính là năng lượng mạng lưới của tinh thể ion và sẽ lớn hơn nhiệt sonvat hóa của các ion về giá trị tuyệt đối nên nhiệt hòa tan có giá trị dương ($\Delta H > 0$) và quá trình hòa tan thu nhiệt.

Nói chung nhiệt hòa tan của các chất thường không lớn nhưng trong một vài trường hợp biểu lộ khá rõ, ví dụ như khi đổ một lúc nhiều axit sunfuric vào một lượng ít nước, nước có thể sôi lên.

Ngoài sự biến đổi về nhiệt, quá trình tan như đã nói ở trên có thể kèm theo sự biến đổi về thể tích. Ví dụ như khi hòa tan 1*l* rượu etylic vào 1*l* nước, thể tích của dung dịch không bằng 2*l* mà bằng 1,93*l* ở 25°*C*, nghĩa là thể tích của dung dịch giảm bớt 3,5%. Sự giảm thể tích trong trường hợp này gây nên chủ yếu bởi sự tạo thành liên kết hiđro giữa nhóm OH của rượu với nước và bởi sự phá hoại kiến trúc của nước lỏng.

Khi trộn hai chất lỏng mà phân tử của chúng không có cực và giống nhau về cấu tạo, sự biến đổi về nhiệt và thể tích đều rất bé. Ví dụ như khi trộn toluen vào benzen, những biến đổi đó đều gần bằng số không. Những hỗn hợp mà trong quá trình tạo nên chúng không có sự biến đổi về nhiệt và thể tích được gọi là *dung dịch lí tưởng*. Mẫu

dung dịch lí tưởng này có một ý nghĩa lớn về lí thuyết và thực tế. Mặc dù đa số dung dịch có đầy đủ tính chất của dung dịch lí tưởng, nhưng một số tính chất của dung dịch có thể được mô tả khá thỏa đáng bằng hình mẫu đó.

Cân bằng hòa tan. Quá trình tan liên quan mật thiết với sự khuếch tán. Khi ta bỏ một chất rắn vào nước chẳng hạn, những phân tử nước tương tác với bề mặt chất rắn làm cho các hạt ion hay phân tử ở trên lớp bề mặt đó tách rời khỏi bề mặt và khuếch tán vào khắp thể tích của nước. Bằng cách đó, lớp hạt ở bề mặt của chất rắn tan ra. Sau đó lớp hạt ở trên bề mặt mới của chất rắn lần lượt tách ra và khuếch tán vào dung môi. Quá trình tan cứ thế tiếp diễn. Song song với quá trình tan đó có một quá trình ngược lại xảy ra gọi là *quá trình kết tinh*. Các hạt chất tan trong khi chuyển động hỗn loạn ở trong dung môi nếu gặp lại bề mặt của chất rắn có thể bị giữ lại ở trên đó và tạo thành một lớp mới. Tất nhiên số hạt được giữ lại như vậy và kết tinh lại sẽ càng nhiều khi nồng độ của chất tan trong dung dịch càng lớn. Đến một lúc nào đó, trong một đơn vị thời gian có bao nhiêu hạt chất tan được kết tinh lại thì cũng có bấy nhiêu hạt chất tan được tan ra, nhìn bề ngoài tưởng chừng như quá trình tan ngừng lại nhưng thực ra trong dung dịch có một cân bằng động ($\Delta G = 0$) :

Các hạt chưa tan $\rightleftharpoons$ các hạt đã tan.

Dung dịch bão hòa. Dung dịch ứng với trạng thái cân bằng gọi đó là *dung dịch bão hòa:* dung dịch đó chứa một lượng tối đa chất tan ở một nhiệt độ nhất định.

Vì sự khuếch tán của hạt chất tan ở trong dung dịch xảy ra chậm cho nên khi cho một chất nào đó tan vào một dung môi, lớp dung môi tiếp xúc với chất tan nhanh chóng trở nên bão hòa và quá trình tan tiếp tục chỉ xảy ra nhờ sự khuếch tán của các hạt chất tan thoát khỏi lớp chất lỏng đó, nghĩa là rất chậm. Bởi vậy muốn hòa tan nhanh một chất, cần phải tăng nhanh quá trình khuếch tán bằng cách khuấy, lắc và đun nóng dung dịch. Ngoài ra đối với chất rắn, người ta còn phải nghiền nhỏ nó để làm cho bề mặt tiếp xúc giữa chất tan và dung môi là rất lớn. Vì đây là một quá trình dị thể, tốc độ tan phụ thuộc vào diện tích của bề mặt tiếp xúc giữa chất tan và dung môi.

Dung dịch quá bão hòa. Những dung dịch có nồng độ chất tan vượt quá nồng độ chất tan trong dung dịch bão hòa được gọi là *dung dịch quá bão hòa*. Dung dịch này được tạo nên khi làm nguội chậm và cẩn thận một dung dịch bão hòa ở nhiệt độ cao. Đối với những chất không tạo nên dung dịch quá bão hòa, khi làm nguội như vậy, lượng dư của chất tan sẽ kết tinh, còn đối với những chất có khả năng tạo nên dung dịch quá bão hòa, ví dụ như natri axetat ($NaCH_3CO_2$), natri tiosunfat ($Na_2S_2O_3$), lượng dư của chất tan sẽ không kết tinh. Trạng thái quá bão hòa đó có thể tồn tại hàng năm nên cũng là một trạng thái cân bằng nhưng là *cân bằng giả* ($\Delta G > 0$). Cân bằng này bị phá hủy dễ dàng khi bỏ vào dung dịch một tinh thể của chất tan hay của một chất khác đồng hình với chất tan hoặc khi dùng đũa thủy tinh cọ vào thành bình đựng dung dịch, lúc bấy giờ lượng dư của chất tan sẽ kết tinh, nghĩa là dung dịch trở lại trạng thái cân bằng thật. Như vậy hiện ượng quá bão hòa có nguyên nhân là trong dung dịch khó xuất hiện những mầm kết tinh lúc ban đầu.

Độ tan

Có những chất tan trong dung môi này nhưng không tan trong dung môi khác. Trong cùng một dung môi, có chất này tan nhiều nhưng cũng có chất khác tan ít. Người ta nói rằng các chất có *độ tan* khác nhau trong các dung môi.

Độ tan của một chất trong một dung môi tại nhiệt độ bằng nồng độ của dung dịch bão hòa chất đó, thường được tính bằng số gam chất tan trong 100*g* dung môi hay số *ml* chất khí trong 100*ml* dung môi hoặc bằng đơn vị khác. Những chất đó có độ tan lớn hơn 1*g* trên 100*g* dung môi được coi là *chất tan nhiều*, có độ tan nằm trong khoảng 1*g* đến $10^{-3}g$ trên 100*g* dung môi là *chất tan ít* và có độ tan bé hơn $10^{-3}g$ trên 100*g* dung môi là *chất thực tế không tan*. Cần chú ý rằng thực tế không có chất nào là tuyệt đối không tan cả.

Dưới đây là độ tan của một số chất ở trong nước ở 20°*C* (bảng 36) và độ tan của muối kali iođua (KI) trong những dung môi khác nhau (bảng 37).

Bảng 36

Độ tan của một chất trong nước (*g* trên 100*g* nước)

Chất	Độ tan	Chất	Độ tan
Glucozơ ($C_6H_{12}O_6$)	200	Canxi sunfat ($CaSO_4$)	0,2
Muối ăn (NaCl)	36	Canxi cacbonat ($CaCO_3$)	0,0013
Axit boric (H_3BO_3)	5	Bạc iođua (AgI)	0,00000013

Bảng 37

Độ tan của KI trong các dung môi (% khối lượng)

Dung môi	Độ tan của KI	Dung môi	Độ tan của KI
Nước (H_2O)	59,80	Metyl nitro (CH_3NO_2)	0,307
Rượu metylic (CH_3OH)	14,97	Benzen nitro ($C_6H_5NO_2$)	0,00016
Axeton (CH_3COCH_3)	1,302	Axetat etyl ($CH_3COOC_2H_5$)	0,00012

Qua các bảng ta thấy độ tan của một chất phụ thuộc trước hết vào bản chất của chất tan và của dung môi.

Mặc dù độ tan là một tính chất của dung dịch đã được nghiên cứu nhiều nhất, đến nay vẫn chưa có một lí thuyết tổng quát cho phép dự đoán và tính được độ tan của một chất trong một dung môi. Nguyên nhân là ở sự phức tạp của các tương tác giữa chất tan và dung môi và chưa có một lí thuyết chung về trạng thái lỏng. Tuy nhiên nhiều vấn đề có liên quan với độ tan có thể giải thích được xuất phát từ những quy luật chung và từ cấu tạo của những cấu tử của dung dịch.

Người ta biết rằng những lực tác dụng giữa những phân tử cộng hóa trị là không đặc thù và không lớn đối với những phân tử ít có cực. Nếu đưa vào một chất lỏng cộng hóa trị B những phân tử A cùng kiểu, năng lượng tương tác giữa những phân tử A và B sẽ không khác hẳn với năng lượng tương tác giữa những phân tử A với nhau hay giữa những phân tử B với nhau. Bởi vậy những chất lỏng cộng hóa trị có thể hòa tan lẫn nhau không có giới hạn giống như những lượng khác nhau của cùng một chất có thể trộn lẫn với nhau. Ví dụ như toluen tan không giới hạn ở trong benzen. Cũng vì nguyên nhân

trên, những tinh thể phân tử thường tan nhiều trong chất lỏng cộng hóa trị. Ví dụ như iot tinh thể tan nhiều trong benzen, dầu hỏa v.v...

Qua đó ta hiểu được một quy tắc trước đây rất lâu đã được rút ra từ thực nghiệm: "*Các chất có xu hướng tan nhiều trong chất lỏng giống với chúng*".

Ngược lại nếu năng lượng tương tác giữa những phân tử A với nhau hay giữa những phân tử B với nhau là lớn hơn tương tác giữa phân tử A và phân tử B thì những phân tử giống nhau của mỗi chất sẽ liên kết với nhau nhiều hơn và độ tan giảm xuống. Trường hợp này xẩy ra khi một trong hai chất đó là có cực mạnh. Điều đó giải thích độ tan ít của khí HCl phân tử có cực ở trong benzen và độ tan ít của chất không có cực và chất ít có cực trong dung môi có cực như nước chẳng hạn.

Nếu năng lượng tương tác giữa các phân tử A và B bé hơn so với trung bình cộng những năng lượng tương tác giữa các phân tử A với nhau và giữa các phân tử B với nhau thì hai chất A và B có xu hướng tạo thành sonvat hay hợp chất hóa học với độ bền khác nhau. Trong trường hợp này, độ tan của chất tăng lên và giữa chất tan với dung môi thường tạo nên liên kết hiđro hay liên kết cho nhận. Ví dụ như nhờ tạo nên liên kết hiđro, rượu etylic tan vô hạn ở trong nước và nhờ tạo nên liên kết cho nhận khí NH_3 tan trong nước theo tỉ lệ thể tích 700 : 1.

Ngoài yếu tố bản chất của chất tan và dung môi, độ tan còn phụ thuộc vào những điều kiện bên ngoài như nhiệt độ, áp suất...

Quá trình tan của chất khí. Như đã biết ở trên, quá trình hòa tan chất khí hầu như luôn luôn phát nhiệt. Theo nguyên lí Lơ Satơliê, độ tan của chất khí tăng lên khi nhiệt độ giảm. Nhưng cũng có trường hợp đặc biệt độ tan của khí tăng lên khi nhiệt độ tăng (khí hiếm tan trong một số dung môi hữu cơ). Các dung môi khi sôi giải phóng hoàn toàn những khí đã tan trong đó cho nên người ta dựa vào tính chất này để xác định độ tan của chất khí ở trong chất lỏng.

Vì quá trình tan của chất khí trong chất lỏng dẫn đến sự giảm áp suất của khí cho nên theo nguyên lí Lơ Satơliê, độ tan của khí tăng lên khi áp suất tăng. Điều này thể hiện trong định luật Henri (W.Henry) được đưa ra năm 1803 : "*Độ tan của khí ở một nhiệt độ không đổi tỉ lệ với áp suất*".

Nếu ở trên chất lỏng có một hỗn hợp khí, độ tan của mỗi khí vào chất lỏng tỉ lệ với áp suất riêng của khí đó. Ví dụ như ở 0^oC và ở áp suất 1*atm*, 100*ml* nước hòa tan 4,89*ml* khí O_2 hay 2,35*ml* khí N_2. Nếu cho không khí tan trong nước ở cùng những điều kiện như trên thì 100*ml* nước sẽ hòa tan $4{,}89 \times 0{,}2 = 0{,}978$*ml* O_2 và $2{,}35 \times 0{,}8 = 1{,}88$*ml* N_2. Như vậy là không khí đã tan ở trong nước có giàu oxi hơn so với không khí ở trong khí quyển.

Cần chú ý rằng định luật Henri chỉ đúng với các dung dịch tương đối loãng, khi áp suất không cao và khi không có tương tác hóa học xẩy ra giữa chất tan và dung môi. Trong khoảng áp suất thấp và áp suất vừa, độ tan của khí luôn luôn tăng theo áp suất, nhưng ở áp suất rất cao, độ tan của khí có thể đạt đến cực đại.

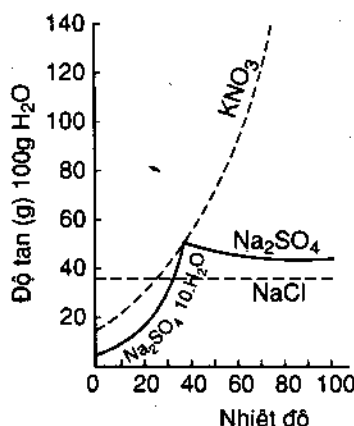
Quá trình tan của chất lỏng. Khi một chất lỏng tan trong chất lỏng khác, có thể có ba trường hợp xẩy ra : a) các chất lỏng trộn lẫn với nhau hoàn toàn, ví dụ như rượu etylic tan trong nước theo bất kì tỉ lệ nào ; b) các chất lỏng trộn lẫn với nhau có giới hạn, ví dụ như nước và ete etylic khi trộn lẫn với nhau tạo thành hai lớp phân cách

nhau, lớp trên là dung dịch của nước trong ete và lớp dưới là dung dịch của ete trong nước ; c)các chất lỏng thực tế không trộn lẫn với nhau, ví dụ như nước và dầu hỏa, nước và thủy ngân...

Đối với những chất lỏng hòa tan nhau có giới hạn, trong đa số trường hợp, khi nhiệt độ tăng, độ tan của chúng tăng lên cho đến khi không có mặt phân cách giữa hai lớp chất lỏng. Ví dụ như nước và anilin sau khi trộn lẫn với nhau tạo nên hai lớp : lớp trên là dung dịch của anilin ở trong nước và lớp dưới là dung dịch của nước ở trong anilin. Khi đun nóng độ tan của nước trong anilin và độ tan của anilin trong nước đều tăng lên và đến 167°*C*, anilin và nước trộn lẫn với nhau hoàn toàn. Nhiệt độ, tại đó hai chất lỏng hòa tan lẫn nhau hoàn toàn được gọi là *nhiệt độ tan tới hạn*.

Áp suất không có ảnh hưởng đáng kể đối với độ tan của chất rắn hay của chất lỏng ở trong chất lỏng.

Độ tan của chất rắn. Độ tan của chất rắn phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, sự biến đổi của độ tan theo nhiệt độ được quyết định bởi dấu của nhiệt hòa tan và sự biến đổi đó cũng rất khác nhau đối với các chất khác nhau. Để biểu diễn sự phụ thuộc của độ tan các chất rắn vào nhiệt độ, người ta thường vẽ các *đường cong độ tan* (hình 87). Độ tan của KNO_3 trong nước tăng nhanh theo nhiệt độ, từ 0° đến 100°*C* tăng lên 10 lần. Độ tan của NaCl tăng chậm, từ 0° đến 100°*C* tăng lên 7%. Điều đó phù hợp với nguyên lí Lơ Satơliê, quá trình tan của hai muối này đều thu nhiệt, nhiệt hòa tan ΔH_t của KNO_3 là 5,98 *kJ/mol* và của NaCl là 5,43 *kJ/mol* . Đường cong độ tan của natri sunfat là đặc biệt hơn : đường cong bị gãy và điểm gãy ứng với nhiệt độ 32,4°*C*. Đó là nhiệt độ, tại đó muối hiđrat chuyển thành muối khan. Ở dưới 32,4°*C*, dung dịch bão hòa của muối đó cân bằng với hiđrat tinh thể $Na_2SO_4.10H_2O$ và ở trên nhiệt độ đó, cân bằng với muối khan Na_2SO_4. Sở dĩ đường cong độ tan biến đổi đột ngột như vậy là hiđrat $Na_2SO_4.10H_2O$ có nhiệt hòa tan dương ($\Delta H_t > 0$) còn muối khan Na_2SO_4 có nhiệt hòa tan âm ($\Delta H_t < 0$) do đó độ tan của chúng biến đổi ngược nhau theo nhiệt độ.



Hình 87-Đường cong độ tan của một số chất

Dựa vào sự biến đổi của độ tan theo nhiệt độ, trong thực tế người ta tinh chế các chất rắn bằng cách *kết tinh lại* . Ví dụ như nếu có một muối nào đó chứa các tạp chất, khi làm lạnh dung dịch bão hòa ở nhiệt độ cao của muối đó, một lượng lớn muối tinh khiết sẽ kết tinh còn các tạp chất ở trong dung dịch tuy cũng được làm lạnh nhưng chưa đạt đến trạng thái bão hòa ở tại nhiệt độ đó nên nằm lại trong dung dịch. Bằng cách như vậy người ta có thể tinh chế bất kì chất rắn nào có độ tan biến đổi nhiều theo nhiệt độ.

Ngoài ra độ tan của các chất thường giảm xuống khi có mặt một chất khác ở trong dung dịch. Ví dụ nước tinh khiết hòa tan các khí nhiều hơn so với dung dịch nước của muối nào đó. Cụ thể là 1*g* nước ở 20°*C* hòa tan 3*ml* Cl_2 còn 1*g* dung dịch bão hòa NaCl ở trong nước chỉ hòa tan 0,3*ml* khí Cl_2. Bởi vậy người ta thường trữ khí Cl_2 ở trên dung dịch NaCl khi cần thiết. Giống với chất khí, độ tan của chất lỏng cũng giảm xuống khi có mặt các muối. Ví dụ như phenol tan trong nước tinh khiết nhiều hơn trong dung

dịch muối. Một trong những nguyên nhân ở đây có thể là sự sonvat hóa của các muối đã làm giảm số phân tử dung môi tự do và do đó làm giảm khả năng hòa tan của dung môi.

Định luật phân bố. Nghiên cứu độ tan của các chất trong những hệ gồm hai dung môi không trộn lẫn với nhau người ta nhận thấy : không phụ thuộc vào lượng được lấy, tỉ lệ nồng độ của chất tan trong hai dung môi không trộn lẫn với nhau luôn luôn là một hằng số tại một nhiệt độ nhất định, nghĩa là :

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

Ở đây C_1 và C_2 là nồng độ của chất tan trong dung môi thứ nhất và dung môi thứ hai tương ứng. Hằng số K được gọi là *hệ số phân bố*. Ví dụ như hệ số phân bố ở nhiệt độ thường của brom trong hệ cacbon disunfua-nước là 80, trong hệ cacbon tetraclorua-nước là 30 ; hệ số phân bố của iot trong hệ cacbon tetraclorua - nước là 85, trong hệ clorofom - nước là 130.

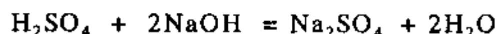
Hệ thức trên đây của hệ số phân bố được gọi là *định luật phân bố*. Dựa vào định luật này trong công nghiệp hóa học và trong phòng thí nghiệm người ta rút một chất tan ra khỏi dung dịch bằng một dung môi khác. Ví dụ như muốn lấy hết brom ra khỏi dung dịch nước, lần lượt người ta cho những lượng mới của CS_2 hay CCl_4 tiếp xúc với dung dịch brom trong nước. Việc làm đó được gọi là *quá trình chiết*. Những dung môi thường được dùng trong quá trình chiết là dầu hỏa, etxăng, benzen, rượu etylic, rượu metylic, axeton, cacbon tetraclorua. Những dung môi sau khi đã dùng để chiết các chất được thu hồi để dùng lại.

Nồng độ của dung dịch

Nồng độ là một tính chất cơ bản của dung dịch. Nó chỉ lượng chất tan có trong một lượng hay một thể tích nhất định của dung môi hoặc dung dịch. Nồng độ của dung dịch thường được biểu diễn bằng :

Phần trăm khối lượng là số gam chất tan có trong 100*g* dung dịch. Ví dụ như dung dịch HCl 30%, dung dịch NH_3 25% có nghĩa là trong 100*g* dung dịch có 30*g* HCl, 25*g* NH_3 tương ứng. Loại nồng độ phần trăm được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và trên thương trường.

Mol là số mol chất tan có trong 1*l* dung dịch, thường được kí hiệu bằng chữ M hay *mol/l* . Ví dụ như dung dịch H_2SO_4 1M hay 1*mol/l* dung dịch NaOH 0,2M hay 0,2*mol/l* có nghĩa là trong một lít dung dịch tương ứng có 1*mol* H_2SO_4 (tức 98*g*), 0,2*mol* NaOH (tức 8*g*). Trong các phòng thí nghiệm người ta hay dùng loại nồng độ này hơn loại nồng độ phần trăm vì thể tích bằng nhau của những dung dịch có cùng nồng độ sẽ chứa cùng một số phân tử chất tan. Ví dụ khi thực hiện phản ứng trung hòa :



$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

muốn cho hai chất tác dụng với nhau không thừa không thiếu, nếu nồng độ của hai chất đó đều như nhau thì phải dùng một thể tích của dung dịch NaOH gấp đôi thể tích của dung dịch H_2SO_4 hoặc nếu dùng một thể tích như nhau của các dung dịch H_2SO_4 và NaOH thì nồng độ của dung dịch NaOH phải gấp đôi nồng độ của dung dịch H_2SO_4.

Molan. Vì thể tích của dung môi biến đổi theo nhiệt độ do đó nồng độ chất tan cũng biến đổi theo nhiệt độ. Bởi vậy khi làm những thí nghiệm chính xác, người ta

không lấy dung môi theo thể tích mà lấy theo khối lượng. *Nồng độ molan* là số mol chất tan trong 1000*g* dung môi.

Phần mol là tỉ số của số mol chất tan hay dung môi và tổng số mol của các chất tan và dung môi.

Nếu n_a là số mol của dung môi, n_b là số mol của chất tan thì phần mol của dung môi là :

$$N_a = \frac{n_a}{n_a + n_b}$$

và phần mol của chất tan là :

$$N_b = \frac{n_b}{n_a + n_b}$$

Tất nhiên là $N_a + N_b = 1$

Hai loại nồng độ molan và phần mol được dùng nhiều trong các thí nghiệm hóa lí.

Đương lượng gam lít là số đương lượng gam chất tan có trong một lít dung dịch, thường được kí hiệu là N. Ví dụ như dung dịch H_2SO_4 0,1N, dung dịch NaOH 5N có nghĩa là trong một lít dung dịch tương ứng có 0,1 đương lượng gam H_2SO_4, 5 đương lượng gam NaOH (tức 200*g* NaOH). Ở đây cần chú ý đến việc tính đương lượng gam của H_2SO_4. Như đã biết, H_2SO_4 có hai đương lượng gam : nếu trong phản ứng, cả hai H của axit được thay thế, đương lượng gam bằng $\frac{1}{2}$*mol* của axit nghĩa là bằng $\frac{98}{2} = 49g$; nếu trong phản ứng chỉ có một H của axit được thay thế, đương lượng gam của axit bằng *mol* của nó, nghĩa là bằng 98*g*.

Loại nồng độ đương lượng gam này được dùng nhiều trong hóa học phân tích vì nó tiện lợi. Muốn hai chất phản ứng tác dụng với nhau không thừa không thiếu, chỉ cần lấy cùng một thể tích như nhau của hai dung dịch chất phản ứng có cùng nồng độ đương lượng hoặc nếu hai dung dịch có nồng độ đương lượng khác nhau thì lấy với thể tích khác nhau nhưng tuân theo hệ thức :

$$v_1C_1 = v_2C_2$$

ở đây v_1 và v_2 là thể tích của hai dung dịch tương ứng được lấy cùng đơn vị, C_1 và C_2 là nồng độ đương lương gam của hai dung dịch tương ứng.

Ví dụ : Muốn phản ứng hết với 9*ml* dung dịch H_2SO_4 0,25N thì phải dùng x *ml* dung dịch NaOH 0,075N

Ta có :

$$x \times 0{,}075 = 9 \times 0{,}25$$

Rút ra : $x = 30$ *ml*

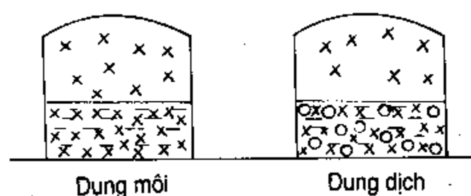
Tính chất của dung dịch loãng

Khi tạo thành dung dịch rất loãng, sự biến đổi về năng lượng nhiệt và thể tích gần như bằng số không. Trong các dung dịch này, các hạt chất tan ở cách xa nhau,

tương tác giữa chúng không đáng kể và dung môi thực tế không biến đổi tính chất cho nên dung dịch loãng gần với dung dịch lí tưởng.

Dưới đây chúng ta xét tính chất của dung dịch loãng của chất không điện li.

Áp suất hơi bão hòa của dung dịch. Áp suất hơi bão hòa, như đã xét trong chương trước, là một trong những tính chất nhiệt động hóa học quan trọng nhất của chất lỏng. Khi hòa tan một chất tan không bay hơi vào trong một dung môi, *áp suất hơi bão hòa của dung môi ở trên dung dịch, hay gọi tắt là áp suất hơi của dung dịch, giảm xuống*. Nhìn vào hình 88 chúng ta có thể hiểu được lí do của sự giảm áp suất hơi bão hòa đó. Mặt thoáng của dung môi tinh khiết chỉ gồm những phân tử dung môi còn mặt thoáng của dung dịch gồm những hạt chất tan xen kẽ với những phân tử dung môi. Vì vậy trong cùng một đơn vị thời gian, ở một nhiệt độ nhất định, số phân tử bay hơi từ dung dịch bé hơn số phân tử bay hơi từ dung môi tinh khiết. Do đó trong trường hợp của dung dịch, trạng thái cân bằng được thiết lập ở áp suất thấp hơn so với trường hợp của dung môi. Đó là nguyên nhân gây nên *sự giảm áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch*.



Hình 88- Sự giảm áp suất hơi bão hòa trên dung dịch

Sự giảm đó càng nhiều khi nồng độ của chất tan càng lớn hay nói khác đi áp suất hơi bão hòa của dung dịch P_a tỉ lệ với phần mol N_a của dung môi.

$$P_a = K.N_a$$

K là hệ số tỉ lệ. Khi $N_a = 1$, nghĩa là dung môi tinh khiết, $K = P_a^o$. Ở đây P_a^o. là áp suất hơi bão hòa của dung môi.

Do đó ta có thể viết :

$$P_a = P_a^o . N_a$$

Vậy áp suất hơi của dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi nhân với phần mol của dung môi. Đây là nội dung của *định luật Raun thứ nhất* (F.Raoult, 1830-1901, giáo sư hóa học người Pháp) được đưa ra năm 1886.

Thay N_a trong hệ thức đó bằng $1-N_b$ (ở đây N_b là phần mol của chất tan trong dung dịch) ta được :

$$P_a = P_a^o (1 - N_b)$$

$$P_a = P_a^o - P_a^o \cdot N_b$$

hay :

$$P_a^o . N_b = P_a^o - P_a$$

Vậy :

$$\frac{P_a^o - P_a}{P_a^o} = N_b$$

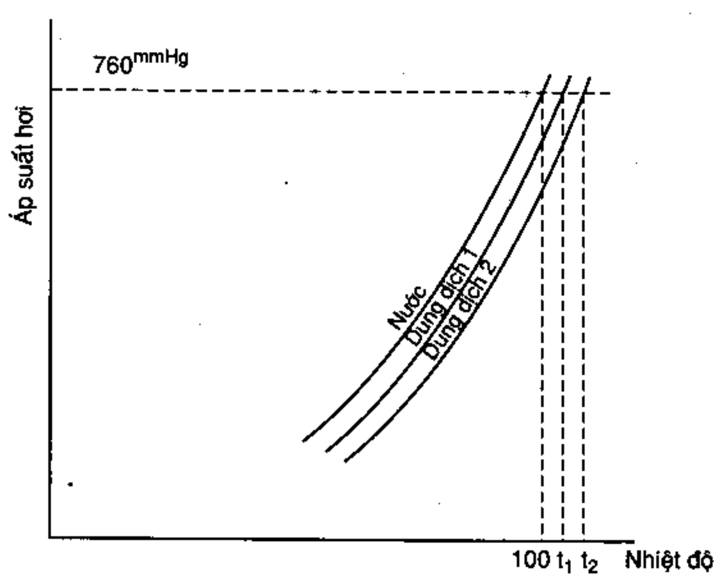
Ở đây tỉ số $\frac{P_a^o - P_a}{P_a^o}$ được gọi là độ giảm tương đối áp suất hơi của dung môi trên dung dịch. Từ kết quả này rút ra một cách phát biểu khác của định luật Raun thứ nhất.

"*Độ giảm tương đối áp suất hơi của dung dịch bằng phần mol của chất tan trong dung dịch*".

Sự giảm áp suất hơi trên dung dịch của chất tan không bay hơi có thể hiểu được khi vận dụng nguyên lí Lơ Satơliê vào cân bằng của hệ lỏng - hơi. Thật vậy khi ta cho chất tan vào dung môi, nồng độ của dung môi (chất lỏng) giảm xuống nên cân bằng lỏng-hơi chuyển dịch về phía làm ngưng tụ hơi thành chất lỏng, do đó áp suất hơi giảm xuống.

Sự giảm áp suất hơi của dung dịch dẫn đến những kết quả trực tiếp là làm tăng nhiệt độ sôi và làm giảm nhiệt độ hóa rắn của dung dịch so với dung môi tinh khiết.

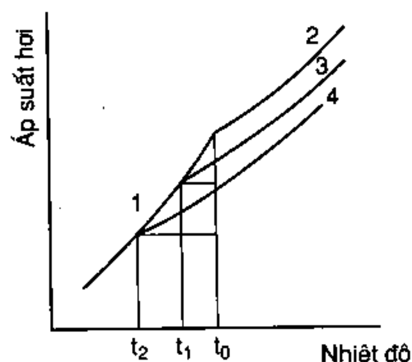
Sự tăng nhiệt độ sôi của dung dịch. Chúng ta biết rằng một chất lỏng sôi ở nhiệt độ, tại đó áp suất hơi bão hòa của nó bằng áp suất ở bên ngoài. Ví dụ như dưới áp suất của khí quyển, nước sôi ở 100^oC vì áp suất hơi bão hòa của nước ở nhiệt độ đó bằng $760 mmHg$ bằng áp suất của khí quyển. Ở tại một nhiệt độ, các chất lỏng khác nhau có áp suất hơi bão hòa khác nhau nên có nhiệt độ sôi khác nhau. Ví dụ như ete etylic sôi ở $34,5^oC$, benzen sôi ở 80^oC. Dung dịch có áp suất hơi thấp hơn dung môi. Khi nhiệt độ tăng lên, áp suất hơi trên dung dịch cũng tăng lên và dung dịch sôi ở nhiệt độ hơi cao hơn dung môi tinh khiết, vì phải ở nhiệt độ cao hơn đó, áp suất hơi trên dung dịch mới bằng áp suất bên ngoài. Ví dụ như dung dịch nước, dưới áp suất của khí quyển luôn sôi ở nhiệt độ $>100^oC$. Tương tự như vậy dung dịch có nồng độ chất tan càng lớn làm cho áp suất hơi trên dung dịch càng giảm.



Hình 89- Sự tăng nhiệt độ sôi của dung dịch nước

Ba đường cong trên hình 89 cho thấy sự biến đổi áp suất hơi bão hòa của nước (đường trên cùng) và của hai dung dịch nước 1 và 2 theo nhiệt độ. Dung dịch 1 có nồng độ chất tan bé hơn sôi ở nhiệt độ t_1, dung dịch 2 có nồng độ chất tan lớn hơn sôi ở nhiệt độ t_2 ; $t_2 > t_1 > 100^oC$.

Nhiệt độ sôi của dung dịch là nhiệt độ ứng với trạng thái cân bằng của dung dịch với bọt hơi thứ nhất, nghĩa là nhiệt độ bắt đầu sôi. Nước càng bay hơi, nồng độ của chất tan trong dung dịch càng tăng lên, áp suất hơi bão hòa trên dung dịch càng giảm xuống và nhiệt độ sôi càng tăng lên. Bởi thế, khác với dung môi có nhiệt độ sôi không đổi, dung dịch có nhiệt độ sôi tăng lên dần.



Hình 90-Sự giảm nhiệt độ hóa rắn của dung dịch nước.

Sự hạ nhiệt độ hóa rắn của dung dịch. Chất lỏng hóa rắn ở nhiệt độ, tại đó áp suất hơi của pha lỏng bằng áp suất hơi của pha rắn. Ví dụ như nước hóa rắn ở 0,0099°*C* vì nhiệt độ đó áp suất hơi bão hòa của nước lỏng bằng áp suất hơi bão hòa của nước đá bằng 4,6*mmHg*. Áp suất hơi của dung dịch thấp hơn áp suất hơi của dung môi và sự biến đổi áp suất hơi của pha rắn theo nhiệt độ mạnh hơn so với sự biến đổi áp suất hơi của pha lỏng. Bởi vậy muốn cho áp suất hơi của pha rắn bằng áp suất hơi của pha lỏng, cần phải hạ thấp nhiệt độ xuống nữa. Ví dụ như các dung dịch nước luôn hóa rắn ở nhiệt độ < 0°*C*. Tương tự như vậy dung dịch có nồng độ chất tan lớn hơn sẽ hóa rắn ở nhiệt độ thấp hơn. Hình 90 trình bày sự biến đổi theo nhiệt độ của áp suất hơi của nước đá (đường 1), nước lỏng (đường 2), dung dịch 1 (đường 3) và dung dịch 2 (đường 4). Dung dịch 1 có nồng độ bé hơn hóa rắn ở nhiệt độ t_1, dung dịch 2 có nồng độ lớn hơn hóa rắn ở nhiệt độ t_2 ; $t_2 < t_1 < 0°C$.

Nhiệt độ hóa rắn của dung dịch là nhiệt độ ứng với sự xuất hiện tinh thể đầu tiên của pha rắn, nghĩa là nhiệt độ bắt đầu hóa rắn. Vì dung môi càng kết tinh, nồng độ của dung dịch càng tăng lên, áp suất hơi bão hòa của dung dịch càng giảm xuống nên nhiệt độ hóa rắn càng thấp hơn. Bởi vậy khác với dung môi có nhiệt độ hóa rắn không đổi, dung dịch có nhiệt độ hóa rắn giảm xuống dần.

Vì độ giảm áp suất hơi của dung dịch loãng tỉ lệ với nồng độ của chất tan trong dung dịch cho nên : "*Độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ hóa rắn của dung dịch loãng tỉ lệ với nồng độ của dung dịch*". Đây là nội dung của *định luật Raun thứ hai :*

$$\Delta t_s = K_s C$$

$$\Delta t_\ell = K_\ell C$$

Δt_s và Δt_ℓ là độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ hóa rắn, K_s và K_ℓ là hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm lạnh, C là nồng độ molan của dung dịch.

Khi C = 1*molan*, Δt = K. Như vậy *hằng số nghiệm sôi* K_s và *hằng số nghiệm lạnh* K_ℓ là độ tăng nhiệt độ sôi Δt_s và độ giảm nhiệt độ hóa rắn Δt_ℓ của dung dịch có nồng độ bằng 1*molan*. Nhưng ở nồng độ C = 1 là nồng độ cách xa với nồng độ của dung dịch loãng, phương trình Raun không còn áp dụng được nữa.

Các hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm lạnh không phụ thuộc vào bản chất của chất tan mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi. Dưới đây là hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm lạnh của một vài dung môi (bảng 38).

Bảng 38

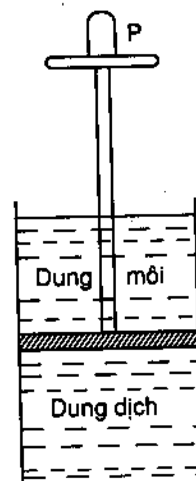
Hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm lạnh

Dung môi	K_s	K_ℓ
Nước (H_2O)	0,516	1,88
Benzen (C_6H_6)	2,57	5,12
Axit axetic (CH_3COOH)	3,1	3,9
Nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$)	5,27	6,9

Áp suất thẩm thấu. Áp suất thẩm thấu là một tính chất của dung dịch có liên quan với sự khuếch tán của chất tan trong toàn thể tích của dung môi. Những hạt chất tan cũng như những phân tử dung môi luôn luôn ở trạng thái chuyển động. Nếu chúng ta lấy một cách tưởng tượng một thể tích bé ở trong dung dịch. Nồng độ của chất tan ở trong thể tích đó cũng như ở trong bất cứ một thể tích nào khác của dung dịch vẫn không biến đổi theo thời gian. Sở dĩ như vậy là vì số phân tử của chất tan và dung môi đi vào thể tích đã lấy luôn luôn bằng số phân tử của chất tan và dung môi đi ra khỏi thể tích đó trong cùng một thời gian. Nói cách khác, thể tích đã được lấy ở vào trạng thái cân bằng động với dung dịch bao quanh nó.

Nếu cho dung dịch tiếp xúc với dung môi tinh khiết bằng cách dùng pipet đổ rất cẩn thận một lượng dung dịch xuống đáy của bình đựng dung môi, trên mặt phân chia giữa dung dịch và dung môi sẽ không có cân bằng động như trường hợp xét trên đây mà chất tan khuếch tán vào dung môi đồng thời dung môi cũng khuếch tán vào dung dịch.

Hiện tượng khuếch tán của dung môi vào dung dịch có thể quan sát được khi cho dung môi và dung dịch ngăn cách với nhau bằng một *màng bán thẩm*. Màng bán thẩm là màng có khả năng để cho dung môi đi qua mà không để cho chất tan đi qua. Màng mỏng bằng colođion, bong bóng động vật, màng xốp bằng đất sét có tẩm muối đồng feroxianua $Cu_2[Fe(CN)_6]$ là những màng bán thẩm. Sự chuyển dung môi vào dung dịch qua màng bán thẩm gọi là *hiện tượng thẩm thấu*.



Hình 91-Sơ đồ thí nghiệm về áp suất thẩm thấu

Lấy một xilanh, trong đó có một pitông di động (Hình 91). Đáy pitông là một màng bán thẩm. Giả thiết lực ma sát giữa pitông và xilanh là không đáng kể. Phần xilanh ở phía dưới pitông đựng dung dịch, còn phần xilanh ở phía trên pitông đựng dung môi tinh khiết.

Vì nồng độ của dung môi trong dung môi tinh khiết lớn hơn so với trong dung dịch cho nên trong cùng một đơn vị thời

gian, số phân tử dung môi từ phía dưới pitông đi lên. Do đó thể tích của dung dịch tăng lên và pitông được nâng lên. Muốn giữ cho pitông đứng nguyên chỗ cũ, cần đặt lên pitông những tải trọng P nào đó.

Lực cần phải tác dụng lên $1cm^2$ màng bán thấm để ngăn không cho dung môi đi qua nó, nghĩa là làm cho hiện tượng thẩm thấu ngừng lại, được gọi là *áp suất thẩm thấu*.

Nghiên cứu áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng, người ta nhận thấy áp suất thẩm thấu không phụ thuộc vào bản chất của chất tan mà tỉ lệ với nồng độ của dung dịch và nhiệt độ tuyệt đối :

$$\pi = CRT$$

π là áp suất thẩm thấu, C là nồng độ *mol/l* của dung dịch, R là hằng số khí, và T là nhiệt độ tuyệt đối.

Nếu thay $C = \frac{n}{V}$, n là số mol chất tan có trong thể tích V lít của dung dịch, ta có :

$$\pi V = nRT$$

Phương trình này giống với phương trình của khí lí tưởng đã xét trước đây và đã cho phép Van Hôp phát biểu (năm 1887) như sau :

"Áp suất thẩm thấu của chất tan trong dung dịch loãng bằng áp suất gây nên bởi chất đó nếu như ở trạng thái khí và ở cùng nhiệt độ nó chiếm cùng một thể tích như dung dịch".

Sự giống nhau giữa trạng thái tan và trạng thái khí của một chất chỉ là hình thức. Chuyển động của các phân tử chất khí là chuyển động hỗn loạn còn trong dung dịch, giống như trong chất lỏng, đã có một trật tự sắp xếp nào đó của các hạt chất tan và ở nhiệt độ thấp kiến trúc của dung dịch gần với kiến trúc của chất lỏng và chất rắn hơn là gần với chất khí. Cơ chế sinh ra áp suất thẩm thấu cũng chưa được biết rõ ràng. Mặc dù người ta vẫn coi những phân tử chất tan thể hiện tính chất giống như phân tử chất khí nhưng không thể coi áp suất thẩm thấu là kết quả của lực va chạm của các hạt chất tan lên màng bán thấm.

Hiện tượng thẩm thấu và áp suất thẩm thấu có ý nghĩa rất lớn lao trong đời sống của sinh vật vì màng tế bào của các mô sinh vật là những màng bán thấm. Nhờ áp suất thẩm thấu mà nước và dịch dinh dưỡng trong thân cây có thể lên cao hàng chục mét để nuôi cây. Cũng vì hiện tượng thẩm thấu mà cá nước mặn không thể sống trong nước ngọt và ngược lại cá nước ngọt không thể sống trong nước mặn. Với lí do tương tự như vậy, khi hụp xuống nước sông, nếu mở mắt ra chúng ta cảm thấy đau nhức ở mắt nhưng khi hụp xuống nước biển, nồng độ của muối trong nước biển gần bằng nồng độ của muối trong tế bào của màng giác mạc, chúng ta không cảm thấy đau nữa.

Những năm gần đây người ta biến nước biển thành nước ngọt (loại bỏ muối trong nước biển) bằng *phương pháp thẩm thấu ngược*. Thẩm thấu ngược là hiện tượng chuyển dung môi (trong trường hợp này là nước) đi khỏi dung dịch (trong trường hợp này là nước biển) qua màng bán thấm. Nước ngọt thường có áp suất thẩm thấu khoảng 1*atm* còn nước biển, chứa 35*g* muối trên 1*l*, có áp suất thẩm thấu khoảng 25*atm*. Muốn thực hiện hiện tượng thẩm thấu ngược nghĩa là tách nước khỏi nước biển qua màng bán thấm, người ta phải tác dụng lên nước biển một áp suất bên ngoài cao hơn áp suất thẩm thấu

của nước biển và do đó phải dùng màng bán thẩm bền với áp suất cao. Màng đó là màng mỏng làm bằng sợi axetat xenlulozơ hoặc sợi poliamit. Nhờ phương pháp thẩm thấu ngược người ta có thể loại khỏi nước 90 - 97% chất vô cơ tan, 95 - 99% chất hữu cơ và trên 99% tạp chất dạng keo.

Xác định khối lượng phân tử của chất tan

Dựa vào thực nghiệm đo áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi, độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ hóa rắn của dung dịch người ta có thể xác định khối lượng phân tử của nhiều chất tan. Nhưng thông thường nhất người ta hay dựa vào độ giảm nhiệt độ hóa rắn của dung dịch để xác định khối lượng phân tử vì phương pháp hàn nghiệm thuận tiện hơn về mặt thực nghiệm.

Nếu gọi m là số gam của chất tan ở trong 1000*g* dung môi và M là khối lượng phân tử của chất tan đó, ta có :

$$\Delta t_\ell = K_\ell \frac{m}{M}$$

Rút ra :

$$M = K_\ell \frac{m}{\Delta t_\ell}$$

Ví dụ như khi hòa tan 2,76*g* glixerin vào 200*g* nước, nhiệt độ hóa rắn của dung dịch giảm xuống 0,279°*C*. Hằng số nghiệm lạnh của nước là 1,86. Tính khối lượng phân tử của glixerin.

Trước hết cần tính số gam glixerin có trong 1000*g* nước :

$$\frac{2,76 \times 1000}{200} = 13,8g$$

Thay K_ℓ , m và Δt_ℓ trong :

$$M = K_\ell \frac{m}{\Delta t_\ell}$$

Ta được :

$$M = 1,86 \frac{13,8}{0,279}$$

Vậy khối lượng phân tử của glixerin là : M = 92

Việc xác định khối lượng phân tử của một số chất tan đã giúp người ta biết thêm trạng thái các chất ở trong dung dịch. Chẳng hạn như khi đo độ tăng nhiệt độ sôi của lưu huỳnh trong CS_2, người ta biết được rằng trong dung dịch đó lưu huỳnh ở dưới dạng phân tử gồm có tám nguyên tử S_8. Cụ thể là khi hòa tan 0,217*g* lưu huỳnh trong 19,18*g* CS_2, nhiệt độ sôi của dung dịch cao hơn so với CS_2 tinh khiết là 0,114°*C*. Hằng số nghiệm sôi K_s của CS_2 là 2,37. Khối lượng phân tử của lưu huỳnh tính được là 257,8.

Như vậy có nghĩa là phân tử lưu huỳnh gồm có : $\frac{257,8}{32}$ = 8 nguyên tử.

Sự điện li trong dung dịch nước

Khi xác định khối lượng phân tử của chất tan là axit, bazơ và muối, kết quả tính được từ thực nghiệm không phù hợp với thực tế. Ví dụ dung dịch gồm có 11,9*g* muối kali bromua (KBr) có độ giảm nhiệt độ hóa rắn là 0,338°. Theo định luật Raun thứ hai, khối lượng phân tử của KBr là :

$$M = \frac{1,86 \times 11,9}{0,338} = 65,4$$

Nhưng thực tế KBr có khối lượng phân tử là 119, nghĩa là lớn hơn khối lượng phân tử tính được là 1,82 lần. Nói cách khác dung dịch đó đã tăng độ giảm nhiệt độ hóa rắn lên 1,82 lần, nghĩa là khi hòa tan một *mol* KBr vào nước, trong nước không phải chỉ có N phân tử muối đó mà có 1,82 × N hạt chất tan (N là số Avôgađrô).

Để có thể áp dụng được các định luật Raun và Van Hốp cho dung dịch của axit bazơ và muối, Van Hôp bổ sung thêm hệ số i vào phương trình của các định luật :

$$\frac{P_a^o - P_a}{P_a^o} = iN_a$$

$$\Delta T = iKC$$

$$\pi = iRTC$$

Hệ số i về sau được gọi là *hệ số Van Hôp*. Đối với dung dịch loãng của các chất không điện li, i = 1; đối với dung dịch loãng của axit, bazơ hay muối, i > 1. Hệ số i có thể xác định được bằng thực nghiệm dựa vào những hệ thức sau :

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T'}{\Delta T} = \frac{\pi'}{\pi}$$

$\Delta P'$, $\Delta T'$ và π' là độ giảm tương đối áp suất hơi, độ tăng nhiệt độ sôi hay độ giảm nhiệt độ hóa rắn và áp suất thẩm thấu của dung dịch đo được bằng thực nghiệm. ΔP, ΔT và π là độ giảm tương đối áp suất hơi, độ tăng nhiệt độ sôi hay độ giảm nhiệt độ hóa rắn và áp suất thẩm thấu của dung dịch tính bằng lí thuyết theo các định luật Raun và Van Hôp.

Sự tăng số hạt chất tan trên đây chỉ có thể gây nên bởi sự phân li của phân tử chất tan thành hai hay nhiều hạt bé hơn.

Khi giải quyết vấn đề bản chất của các hạt đó. Arêniuyt đã chú ý rằng chính những dung dịch của axit, bazơ, muối ở trong nước lại là những dung dịch dẫn điện. Tính dẫn điện của dung dịch được giải thích là sự di chuyển đến điện cực của những hạt mang điện gọi là *ion*. Ion mang điện dương đi đến cực âm (catốt) được gọi là *cation*. Còn ion mang điện âm đi đến cực dương (anốt) được gọi là *anion*.

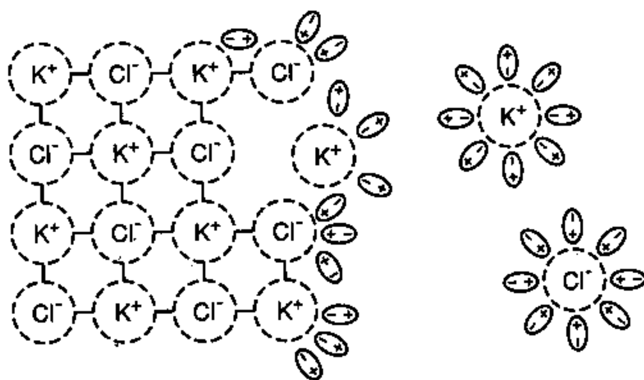
Dựa vào hai sự kiện trên đây : sự tăng số hạt và sự có mặt các hạt làm cho dung dịch dẫn điện. Arêniuyt kết luận rằng axit, bazơ và muối khi tan trong nước phân li thành ion. Kết luận này lúc đầu được coi là giả thuyết và về sau trở thành học thuyết gọi là *thuyết điện li* hay *thuyết ion hóa*. Còn axit, bazơ và muối là *chất điện li*.

Không chú ý đến tương tác giữa chất tan và dung môi, thuyết điện li của Arêniuyt coi phân tử phân li thành ion tự do.


Ví dụ : $KCl = K^+ + Cl^-$

Nhưng theo lí thuyết hiện đại về dung dịch, nước không có ion tự do mà có ion được hiđrat hóa và sự hiđrat hóa của ion là nguyên nhân chính của sự phân li phân tử thành ion.

Khi bỏ một hợp chất ion vào nước, những ion ở trên bề mặt của tinh thể làm cho những phân tử nước xoay hướng như thế nào để các đầu của lưỡng cực ở gần những ion ngược dấu (Hình 92). Kết quả là có các phân tử nước bao quanh các ion. Do đó lực tương tác giữa các ion bị suy yếu đi đến mức năng lượng chuyển động phân tử ở trong dung dịch cũng đủ làm cho các ion tách rời nhau và đi vào dung dịch.



Hình 92- Cơ chế của quá trình ion hóa hợp chất ion ở trong nước

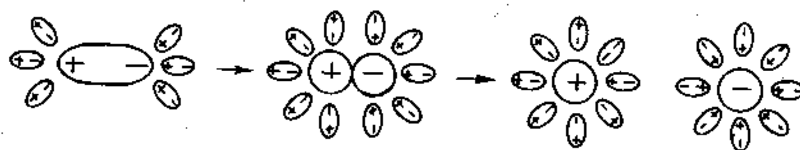
Người ta đo tương tác hiđrat hóa giữa ion với các phân tử nước bằng nhiệt hiđrat hóa ΔH_h. Đó là *lượng nhiệt được phát ra khi chuyển một mol ion ($6{,}023.10^{23}$ ion) từ chân không sang dung dịch nước.* Năng lượng hiđrat hóa của ion là rất lớn, khá gần với nhiệt của phản ứng hóa học. Ví dụ nhiệt hiđrat hóa ΔH_h của Cl^- là $-351{,}45$ *kJ/mol* ; của Na^+ là $-422{,}58$ *kJ/mol* , của S^{2-} là $-1338{,}88$ *kJ/mol*, của Ca^{2+} là $-1613{,}92$ *kJ/mol* . Nhiệt hiđrat hóa ion phụ thuộc vào bán kính và điện tích của ion : ion càng bé và có điện tích càng lớn hiđrat hóa càng mạnh. Nhiệt hiđrat hóa của một hợp chất bằng tổng nhiệt hiđrat hóa của các ion do hợp chất đó phân li ra. Nhiệt hiđrat hóa có thể tính bằng lí thuyết hoặc xác định bằng thực nghiệm. Khi xác định bằng thực nghiệm người ta dựa vào hệ thức :

$$\Delta H_t = U_o + \Delta H_h$$

trong đó nhiệt hòa tan ΔH_t xác định được tương đối dễ dàng bằng thực nghiệm, còn năng lượng mạng lưới U_o, đã được biết đối với nhiều muối. Ngược lại, biết nhiệt hiđrat hóa và nhiệt hòa tan người ta xác định được năng lượng mạng lưới của hợp chất ion.

Trong trường hợp phân tử dung môi ít có cực, sự xoay hướng của các lưỡng cực chung quanh ion xẩy ra với mức độ kém hơn. Do đó lực tương tác giữa các ion không bị suy yếu nhiều nên năng lượng chuyển động phân tử trong dung dịch không đủ làm cho các ion tách rời nhau. Bởi vậy sự ion hóa thường không xẩy ra trong những dung môi ít có cực như ete, benzen và chỉ xẩy ra với mức độ tương đối yếu ở trong dung môi có cực tính trung bình như rượu, axeton. Trong những dung môi thường dùng, có tác dụng ion hóa lớn nhất là nước và kém nhất là benzen.

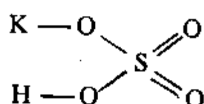
Khi chất tan là phân tử có cực, ví dụ như khí HCl chẳng hạn, giai đoạn trước của sự phân li là dưới tác dụng của phân tử nước, kiến trúc có cực được chuyển thành kiến trúc ion (hình 93)



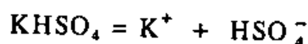
Hình 93-Quá trình ion hóa phân tử có cực

Nếu trong phân tử chất tan có vài kiểu liên kết hóa học khác nhau, sự phân li sẽ xảy ra trước hết ở liên kết ion rồi đến liên kết có cực có khả năng chuyển thanh liên kết ion và không xảy ra ở liên kết có cực yếu hoặc không có cực.

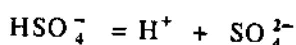
Ví dụ muối kali hiđrosunfat :



phân li dễ dàng ở liên kết ion K – O, khó hơn ở liên kết có cực H – O :



$$KHSO_4 = K^+ + HSO_4^-$$



$$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$$

và thực tế không phân li ở liên kết có cực yếu S – O.

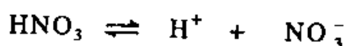
Quá trình phân li thành ion cũng là một quá trình thuận nghịch : song song với quá trình ion hóa còn có quá trình ngược lại. Đó là quá trình *phân tử hóa* gây nên bởi sự kết hợp thành phân tử của những ion va chạm với nhau trong khi chuyển động hỗn loạn. Dĩ nhiên cân bằng động được thiết lập khi tốc độ của quá trình ion hóa bằng tốc độ của quá trình phân tử hóa.

Dựa vào thuyết điện li của Arêniuyt người ta chia các hợp chất ra làm axit, bazơ và muối. *Axit là hợp chất phân li trong nước cho cation hiđro H^+ (gọi là proton) và anion.*

Ví dụ :



$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$



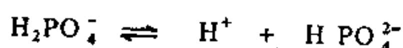
$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$$

Đối với những axit nhiều nấc còn gọi là poliaxit nghĩa là trong phân tử của chúng có nhiều nguyên tử H có thể được phân li ra, quá trình phân li ở trong nước xảy ra theo nhiều nấc.

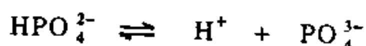
Ví dụ. Axit photphoric phân li theo ba nấc :



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$



$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$



$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

trong đó nấc thứ nhất luôn luôn xảy ra mạnh hơn nấc thứ hai và nấc thứ hai mạnh hơn nấc thứ ba vì trong nấc thứ nhất, ion H^+ được tách ra khỏi phân tử trung hòa H_3PO_4 còn trong nấc thứ hai, ion H^+ được tách ra từ ion $H_2PO_4^-$ mang một điện tích âm và trong nấc thứ ba, ion H^+ được tách ra từ ion HPO_4^{2-} mang hai điện tích âm.

Bazơ là hợp chất phân li trong nước cho anion hiđroxyl OH^- và cation.

Ví dụ :



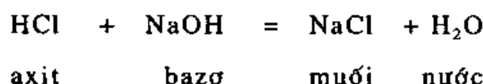
$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

Phản ứng giữa axit và bazơ được gọi là *phản ứng trung hòa* là phản ứng giữa ion H^+ và ion OH^- tạo nên phân tử H_2O :



$$H^+ + OH^- = H_2O \quad ; \quad \Delta H^o = -56{,}5\ kJ$$

Ví dụ. Phản ứng trung hòa giữa dung dịch HCl và dung dịch NaOH :

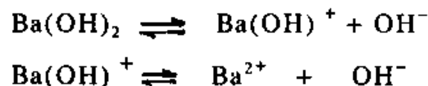


$$\underset{\text{axit}}{HCl} + \underset{\text{bazơ}}{NaOH} = \underset{\text{muối}}{NaCl} + \underset{\text{nước}}{H_2O}$$

Vì lí do như vậy cho nên nhiệt của phản ứng trung hòa của các axit mạnh và bazơ mạnh là như nhau. Đó là nhiệt của quá trình kết hợp H^+ với OH^- tạo thành H_2O.

Đối với những bazơ nhiều nấc, nghĩa là trong phân tử của chúng có nhiều nhóm OH^-, quá trình phân li cũng xảy ra theo nhiều nấc.

Ví dụ. Bari hiđroxit phân li như sau :



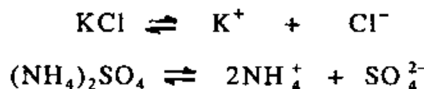
$$Ba(OH)_2 \rightleftharpoons Ba(OH)^+ + OH^-$$
$$Ba(OH)^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + OH^-$$

Cũng như trường hợp của axit nhiều nấc, ở đây nấc thứ nhất mạnh hơn nấc thứ hai.

Hiđroxit của một số kim loại có thể phân li trong nước vừa theo kiểu axit vừa theo kiểu bazơ là chất lưỡng tính. Ví dụ các hiđroxit sau đây là chất lưỡng tính : $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Ga(OH)_3$, $Cr(OH)_3$...

Muối là hợp chất phân li trong nước cho cation kim loại hoặc nhóm chứa cation kim loại hoặc nhóm amoni và anion axit.

Ví dụ :

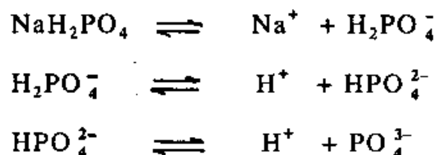


$$KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$$
$$(NH_4)_2SO_4 \rightleftharpoons 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Khả năng phân li nhiều nấc của axit và bazơ nhiều nấc giải thích khuynh hướng tạo thành các *muối axit*, ví dụ như $KHSO_4$, NaH_2PO_4 và các *muối bazơ*, ví dụ như $Fe(OH)Cl_2$, $Cu_2(OH)_2CO_3$.

Muối axit phân li theo nhiều nấc, trước hết cho ion kim loại rồi cho ion H^+.

Ví dụ :



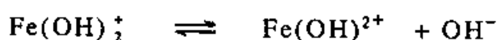
$$NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

Muối bazơ cũng ion hóa trong nước theo nhiều nấc trước hết cho anion axit rồi cho nhóm OH^-

Ví dụ :



$$Fe(OH)_2Cl \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + Cl^-$$



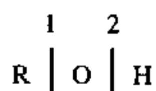
$$Fe(OH)_2^+ \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + OH^-$$

và :



$$Fe(OH)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^-$$

Như trên đã nhận xét, sự điện li ở trong nước của một phân tử được quyết định chủ yếu bởi cực tính của các liên kết trong phân tử đó. Liên kết càng có cực, phân tử càng dễ ion hóa nhờ đứt liên kết đó. Nhưng cực tính của một liên kết giữa hai nguyên nguyên tố ở trong một phân tử không phải luôn luôn không đổi mà ít nhiều phụ thuộc vào nguyên tố khác cùng liên kết với một trong hai nguyên tố đó. Ví dụ cực tính của liên kết giữa H và O trong các hợp chất kiểu ROH biến đổi mạnh tùy theo bản chất của R. Nếu R là nguyên tố kim loại, khi kim loại đó càng hoạt động, liên kết R-O càng có cực mạnh thì liên kết O−H càng có cực yếu hơn. Ngược lại nếu R là nguyên tố không kim loại, liên kết R−O ít có cực thì liên kết O−H sẽ có cực mạnh hơn. Nói một cách đơn giản, tính chất của một trong hai liên kết được quyết định bởi việc O kéo được về nó electron của R hay của H. Từ đó rút ra rằng sự phân li của các hợp chất ROH có thể xảy ra theo hai hướng :



Theo hướng 1, hợp chất là bazơ và theo hướng 2, hợp chất là axit ; tùy theo quan hệ giữa cực tính của hai liên kết R−O và O−H mà hướng này trội hơn hướng kia.

Ví dụ : Na là kim loại hoạt động hơn H nên sự phân li của NaOH xảy ra theo hướng 1.

Ngược lại Cl là nguyên tố không-kim loại hơn H, sự phân li của HOCl thực tế xảy ra theo hướng 2.

Nhóm NO_2 trong HNO_3 (có thể viết là NO_2OH) cũng thể hiện tính chất không kim loại mạnh hơn H nên HNO_3 thực tế phân li theo hướng 2.

Nếu bản chất của R không khác nhiều với H, hợp chất có thể phân hủy theo cả hai hướng và là chất lưỡng tính.

Độ phân li của chất điện li và phương pháp xác định

Những hợp chất ở trong dung dịch chỉ tồn tại dưới dạng ion được gọi là *chất điện li mạnh*. Đa số các muối vô cơ, nhiều axit vô cơ (ví dụ như $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4 , HCl, HBr, HI... Các hiđroxit của kim loại kiềm và kiềm thổ là chất điện li mạnh ở trong nước. Đó là những hợp chất mà trong phân tử của chúng có liên kết ion hoặc liên kết có cực dễ chuyển thành liên kết ion. Còn những hợp chất ở trong dung dịch chỉ có một số ít phân tử phân li thành ion được gọi là *chất điện li yếu*. Các axit và bazơ hữu cơ, một số axit vô cơ (như H_2S, HCN, H_3BO_3,...) nhiều hiđroxit của kim loại chuyển tiếp (như $Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$...) và một số ít muối như $HgCl_2$, $CaCl_2$, $Fe(SCN)_3$ là chất điện li yếu.

Độ phân li α của một chất điện li là tỉ số của phân tử phân li và tổng số phân tử tan. Nó nằm trong giới hạn từ 0 đến 1, khi $\alpha = 0$ quá trình phân li không xảy ra, trường hợp của chất không điện li ; khi $\alpha = 1$, sự phân li xảy ra hoàn toàn, trường hợp của chất điện li mạnh. Người ta thường biểu diễn độ phân li dưới dạng phần trăm. Ví dụ trong 1000 phân tử tan có 920 phân tử phân li, độ phân li là :

$$\alpha = \frac{920}{1000} = 0{,}92$$

hay :

$$\alpha = \frac{920}{1000} \times 100 = 92\%$$

Độ phân li phụ thuộc vào bản chất của chất tan, bản chất của dung môi, nồng độ và một ít vào nhiệt độ của dung dịch. Vì quá trình phân li là một quá trình thuận nghịch, khi pha loãng dung dịch, nghĩa là cho thêm dung môi, cân bằng chuyển dịch về phía phân li. Do đó trong dung dịch càng loãng, độ phân li của chất càng lớn. Bởi vậy khi nói về độ phân li của một chất nào, cần phải xác định rõ trong dung dịch có nồng độ bao nhiêu. Trên thực tế người ta thường quy ước những chất mà trong dung dịch 0,1N ở nhiệt độ thường có độ phân li trên 30% là chất điện li mạnh, có độ phân li dưới 3% là chất điện li yếu và có độ phân li từ 3 đến 30% là chất điện li trung bình.

Độ phân li của một chất có thể xác định được dễ dàng khi đo áp suất hơi bão hòa, nhiệt độ sôi, nhiệt độ hóa rắn, áp suất thẩm thấu, độ dẫn điện của dung dịch v.v...

Ví dụ. Nếu hòa tan n phân tử chất tan vào một thể tích nước và α là độ phân li của chất tan ở nồng độ đó, số phân tử phân li sẽ là $n\alpha$. Nếu mỗi phân tử phân li cho ν ion, tổng số ion có trong dung dịch là $\nu n\alpha$, số phân tử không phân li là $n - n\alpha$ và tổng số hạt (ion và phân tử) có trong lượng dung dịch đó là :

$$\nu n\alpha + (n - n\alpha) = n(1 - \alpha + \nu\alpha)$$

Như đã biết hệ số Van Hôp i là số lần tăng số hạt trong dung dịch :

$$i = \frac{n(1 - \alpha + \nu\alpha)}{n} = 1 - \alpha + \nu\alpha$$

Vậy rút ra hệ thức phản ánh mối liên hệ giữa độ phân li và hệ số Van Hôp :

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}$$

ν có thể biết được từ công thức của hợp chất i được xác định bằng thực nghiệm đo áp suất hơi, nhiệt độ sôi, nhiệt độ hóa rắn và áp suất thẩm thấu nên có thể tính được độ phân li của hợp chất.

Ví dụ : Một dung dịch chứa 8g NaOH trong 1000g nước hóa rắn ở $-0{,}677^{\circ}C$. Tính độ phân li của NaOH trong dung dịch đó biết rằng hằng số nghiệm lạnh của nước $K_{\ell} = 1{,}86$.

Muốn tính α, trước hết cần tính i. Như đã biết :

$$i = \frac{\Delta t'_{\ell}}{\Delta t_{\ell}}$$

mà :

$$\Delta t_\ell = K_\ell \frac{m}{M} = 1,86 \frac{8}{40} = 0,372$$

Nên :

$$i = \frac{0,677}{0,372} \approx 1,82$$

Dựa vào hệ thức trên ta tính được :

$$\alpha = \frac{1,82 - 1}{2 - 1} = 0,82$$

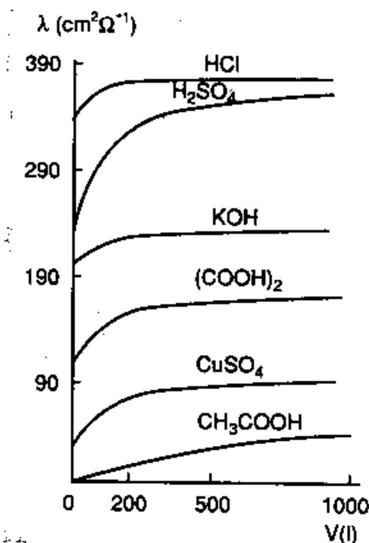
Vậy :

$$\alpha = 82\%$$

Ngoài phương pháp dựa vào hệ số Van Hôp, người ta có thể xác định độ phân li của chất bằng cách đo độ dẫn điện của dung dịch.

Độ dẫn điện của một dung dịch là số nghịch đảo của điện trở của dung dịch đó. Nó được tính bằng đơn vị Ω^{-1}. Độ dẫn điện của dung dịch thường bé hơn nhiều so với kim loại.

Độ dẫn điện của một cột dung dịch nằm giữa hai điện cực mỗi cực có diện tích bằng $1cm^2$, đặt cách nhau 1cm được gọi là độ dẫn điện riêng của dung dịch. Độ dẫn điện riêng thường được kí hiệu là χ. Vì sự dẫn điện qua dung dịch được thực hiện nhờ sự chuyển dời của các ion cho nên độ dẫn điện riêng của dung dịch phụ thuộc trước hết vào nồng độ của ion ở trong dung dịch đó. Nồng độ của ion lại phụ thuộc vào nồng độ và độ phân li của chất điện li ở trong dung dịch. Khi pha loãng dung dịch của một chất điện li nào đó, độ phân li tăng lên, tổng số ion có trong dung dịch đó tăng lên nhưng đồng thời thể tích của dung dịch tăng lên nhanh hơn cho nên nồng độ ion giảm xuống.Kết quả là khi pha loãng dung dịch, độ dẫn điện riêng giảm xuống.



Hình 94 - Sự biến đổi của độ dẫn điện đương lượng khi pha loãng dung dịch nước của một số chất điện li

Độ dẫn điện của dung dịch chứa 1 đương lượng gam chất tan mà toàn bộ thể tích của dung dịch đó nằm giữa hai điện cực song song và cách nhau 1cm được gọi là độ dẫn điện đương lượng. Độ dẫn điện đương lượng thường được kí hiệu là λ. Tất nhiên độ dẫn điện đương lượng liên hệ với độ dẫn điện riêng bởi hệ thức :

$$\lambda = \chi . V$$

V là thể tích (*ml*) của dung dịch chứa một đương lượng gam chất tan.

Khác với độ dẫn điện riêng, khi pha loãng dung dịch độ dẫn điện đương lượng tăng lên vì độ phân li của chất tan tăng lên và đạt đến giới hạn (hình 94). Giá trị giới hạn đó được gọi là *độ dẫn điện đương lượng lúc pha loãng vô cùng* λ_∞. Đây là một đại lượng quan trọng đặc trưng cho tính chất của một chất điện li.

Đối với các chất điện li yếu, độ dẫn điện đương lượng của dung dịch ở các mức độ pha loãng khác nhau thực tế chỉ phụ thuộc vào số ion có mặt trong dung dịch, nghĩa là phụ thuộc vào độ phân li của chất điện li.

$$\lambda = K\alpha$$

Qua hình 85 ta thấy khi dung dịch có nồng độ rất loãng, chất điện li phân li hoàn toàn thành ion, nghĩa là trong những điều kiện đó $\alpha = 1$ cho nên có thể suy ra :

$$K = \lambda_\infty$$

$$\lambda = \lambda_\infty . \alpha$$

Rút ra :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

Vậy độ phân li của một chất điện li trong dung dịch nào đó bằng độ dẫn điện đương lượng của chất tại nồng độ đó chia cho độ dẫn điện đương lượng lúc pha loãng vô cùng.

Ví dụ. Dung dịch axit axetic 0,0092N có độ dẫn điện đương lượng là 16,98 cm^2/Ω. Tính độ phân li của axit tại nồng độ đó biết rằng độ dẫn điện đương lượng lúc pha loãng vô cùng của axit axetic là $\lambda_\infty = 387{,}70\ cm^2/\Omega$.

Độ phân li của axit axetic trong dung dịch 0,0092N là :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{16{,}98}{387{,}70} = 0{,}0438$$

$$\alpha = 4{,}38\%$$

Khái niệm hoạt độ

Như đã biết, chất điện li mạnh phân li hoàn toàn trong dung dịch có bất kì nồng độ nào. Ví dụ như muối ăn trong tinh thể cũng chỉ gồm có các ion cho nên khi tan trong nước không thể cho những phân tử NaCl được. Nhưng thực nghiệm cho thấy độ phân li của chất điện li mạnh xác định được bằng các phương pháp đã xét trên đây luôn luôn bé hơn 1 và không bằng 1. Người ta gọi độ phân li đó là *độ phân li biểu kiến* để phân biệt với độ phân li thực của nó ($\alpha = 1$). Tại sao có sự sai lệch đó ?

Trong dung dịch của chất điện li, các ion luôn luôn chuyển động hỗn loạn. Các ion không phải trơ đối với nhau mà tương tác với nhau bằng những lực tĩnh điện. Các ion cùng dấu đẩy nhau và các ion ngược dấu hút nhau. Kết quả là bao quanh mỗi ion ở trong dung dịch có những ion ngược dấu tạo nên khí quyển ion cho nó. Mỗi ion ở trong khí quyển đó lại là ion trung tâm của một khí quyển ion khác. Đó là chưa kể đến vỏ sonvat gồm các phân tử dung môi bao quanh mỗi ion.

Trong chuyển động nhiệt, ion trung tâm có xu hướng muốn tách khỏi khí quyển ion bao quanh nó nên khí quyển đó bị biến dạng và trở nên không đối xứng. Một phía nào đó ở xung quanh ion trung tâm sẽ dư điện tích của ion ngược dấu nên cản trở chuyển động của ion trung tâm. Nếu nhúng vào dung dịch của chất điện li hai điện cực nối với nguồn điện một chiều thì các ion chuyển động theo hai chiều ngược nhau. Mỗi ion bứt ra khỏi khí quyển ion chạy về điện cực ngược dấu nhưng khí quyển ion có xu

hướng kéo ion đó chạy ngược lại và như thế làm chậm chuyển động của ion. Do đó, số ion đi qua dung dịch trong một đơn vị thời gian giảm xuống nghĩa là dòng điện giảm xuống so với trường hợp các ion hoàn toàn chuyển động tự do. Độ phân li α xác định bằng phương pháp đo độ dẫn điện của dung dịch, tất nhiên bé hơn độ phân li thực.

Trường hợp độ phân li được tính dựa vào hệ số Van Hôp người ta cũng thu được kết quả tương tự, nghĩa là độ phân li biểu kiến bé hơn độ phân li thực. Sự sai lệch ở đây cũng có nguyên nhân là sự có mặt khí quyển ion. Như đã biết độ giảm áp suất hơi của dung dịch phụ thuộc vào số hạt chất tan không bay hơi có ở trong mặt thoáng của dung dịch. Vì sự có mặt khí quyển ion nên số ion có trong mặt thoáng của dung dịch bé hơn so với số ion có trong các lớp dung dịch nằm ở phía dưới của mặt thoáng. Do đó độ giảm áp suất hơi đo được sẽ bé hơn so với độ giảm áp suất hơi tính theo lí thuyết khi chất điện li phân li hoàn toàn và độ phân li xác định được sẽ bé hơn độ phân li thực. Sự giảm áp suất hơi là nguyên nhân gây nên sự tăng nhiệt độ sôi và giảm nhiệt độ hóa rắn cho nên độ phân li biểu kiến xác định theo phương pháp nghiệm sôi và nghiệm lạnh cũng bé hơn độ phân li thực. Khi đo áp suất thẩm thấu cũng có sai lệch như vậy. Nguyên nhân ở đây là sự có mặt khí quyển ion làm cho số ion ở lớp dung dịch tiếp xúc với màng bán thẩm bé hơn so với các lớp ở trong lòng dung dịch cho nên áp suất thẩm thấu đo được sẽ bé hơn so với khi tính một cách lí thuyết với chất điện li phân li hoàn toàn.

Trong dung dịch của chất điện li mạnh dù với nồng độ thấp, số ion vẫn có nhiều, tác dụng của khí quyển ion là đáng kể nên dung dịch thể hiện tính chất sút kém đi tựa như nồng độ của ion ở trong dung dịch bé hơn nồng độ thực của chúng. Nồng độ mới này là nồng độ có hiệu lực thật sự của ion và được gọi là *hoạt độ*. Hoạt độ thường được kí hiệu là a và được đo bằng đơn vị dùng để đo nồng độ. Nó liên hệ với nồng độ thực C bởi hệ thức :

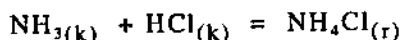
$$a = fC$$

trong đó f là *hệ số hoạt độ*, nó xác định mức độ ảnh hưởng của tương tác giữa các ion với nhau. Trong dung dịch loãng của chất điện li yếu, tương tác đó không đáng kể, hệ số hoạt độ $f = 1$ và hoạt độ bằng nồng độ ($a = C$). Trong dung dịch của chất điện li mạnh và trong dung dịch đậm đặc của chất điện li yếu, tương tác đó đáng kể, hệ số hoạt độ $f < 1$ và hoạt độ bé hơn nồng độ ($a < C$).

Bởi vậy định luật tác dụng khối lượng khi không kể đến tương tác giữa các hạt chỉ áp dụng đúng cho dung dịch loãng của chất điện li yếu. Muốn áp dụng định luật đó cho dung dịch của chất điện li mạnh và dung dịch đậm đặc của chất điện li yếu người ta thay nồng độ trong hệ thức tính hằng số cân bằng bằng hoạt độ của ion.

Thuyết axit-bazơ của Brônstêt Lauri.

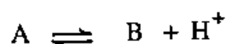
Thuyết axit-bazơ của Arêniuyt áp dụng đúng cho trường hợp dung môi là nước nhưng không áp dụng được cho các dung môi khác. Mặt khác có nhiều phản ứng tạo nên muối giống như phản ứng trung hòa nhưng trong đó không có sự tham gia của ion H^+ và ion OH^-, ví dụ khi amoniac tác dụng với khí HCl tạo thành muối NH_4Cl theo phản ứng :



$$NH_{3(k)} + HCl_{(k)} = NH_4Cl_{(r)}$$

Một ví dụ khác nữa là khí HCl khi tan trong benzen tuy không phân li ra ion H^+ nhưng vẫn làm đổi màu chất chỉ thị.

Những trường hợp như vậy thuyết Arêniuyt không giải thích được. Rõ ràng là cần có một lí thuyết chung hơn nữa về axit-bazơ. Năm 1923 gần như đồng thời với nhau nhà hóa học Đan Mạch là Brônstêt (I.Bronsted. 1879 - 1947) và nhà hóa học người Anh là Lauri (T.Loury, 1874 - 1936) đã đưa ra một định nghĩa rộng hơn về axit và bazơ : *axit là chất có thể cho proton và bazơ là chất có thể nhận proton.* Bởi vậy thuyết axit-bazơ của Brônstêt và Lauri được gọi là *thuyết proton.* Khi cho proton, axit A biến thành bazơ B :

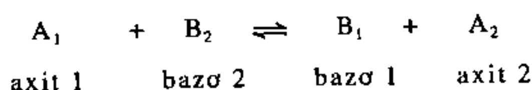


$$A \rightleftharpoons B + H^+$$

Mỗi axit tương ứng với một *bazơ liên hợp* B và mỗi bazơ B tương ứng với một *axit liên hợp* A. Theo định nghĩa trên, người ta phân biệt ba loại axit : *axit trung hòa*, ví dụ như HCl, H_2SO_4, CH_3COOH (chúng ứng với những bazơ liên hợp Cl^-, HSO_4^-, CH_3COO^-) ; *axit cation* ví dụ như H_3O^+ và NH_4^+ (chúng ứng với những bazơ liên hợp H_2O và NH_3) và *axit anion*, ví dụ như HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} (chúng ứng với những bazơ liên hợp SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}).

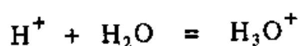
Thuyết proton khác nhiều với thuyết Arêniuyt ở chỗ định nghĩa về bazơ. Vì ngoài các *bazơ trung hòa* như NH_3, H_2O và *bazơ anion* như OH^- còn có các bazơ như là anion Cl^-, CH_3COO^- và cả ClO_4^-, mặc dù ClO_4^- là bazơ rất yếu.

Vì proton không ở trạng thái tự do, nên axit chỉ có thể chuyển proton cho bazơ và bazơ đó nhận proton biến thành axit và thực tế chỉ xảy ra phản ứng chuyển proton kiểu :



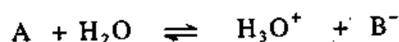
$$\underset{\text{axit 1}}{A_1} + \underset{\text{bazơ 2}}{B_2} \rightleftharpoons \underset{\text{bazơ 1}}{B_1} + \underset{\text{axit 2}}{A_2}$$

A_1 và B_1 là *cặp axit bazơ liên hợp*, A_2 và B_2 là *cặp axit bazơ liên hợp* khác. Trong dung dịch nước, proton kết hợp với một phân tử nước tạo thành ion oxoni H_3O^+ :



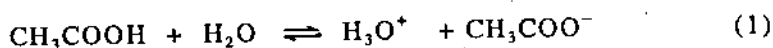
$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

và một trong hai cặp axit bazơ liên hợp sẽ là nước và axit liên hợp với nó hay là nước và bazơ liên hợp với nó. Vậy quá trình ion hóa của axit trong nước có thể được biểu diễn bằng sơ đồ :

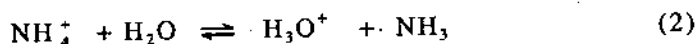


$$A + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B^-$$

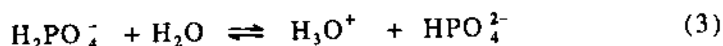
Ví dụ :



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \quad (1)$$



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \quad (2)$$

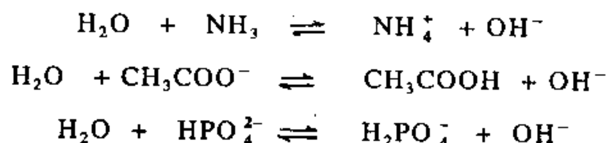


$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \quad (3)$$

Cả ba phản ứng này xảy ra theo sơ đồ chung trên đây nhưng tùy theo từng trường hợp chúng được gọi tên khác nhau. Ví dụ như các phản ứng (1, 3) là phản ứng ion hóa của axit và ion đihiđrophotphat ở trong nước còn phản ứng (2) thực tế là phản ứng thủy phân của muối amoni.

Trong ba phản ứng đó, nước là bazơ còn trong các phản ứng dưới đây nước lại là axit và bazơ liên hợp với nó là ion OH^-.

Ví dụ :



$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$H_2O + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$H_2O + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$$

Vì những lí do trên, nước được gọi là *dung môi lưỡng tính*. Phản ứng chuyển proton cũng xẩy ra trong các dung môi khác như amoniac lỏng; hiđro florua lỏng v.v... Như vậy khác với thuyết axit - bazơ của Arêniuyt chỉ áp dụng được cho môi trường nước, thuyết proton của Brônstêt - Lauri có thể áp dụng cho bất kì môi trường nào và cả khi không có môi trường.

Độ mạnh của axit và bazơ

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào quá trình ion hóa của axit ở trong nước :



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

ta có :

$$K = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA} \cdot C_{H_2O}}$$

Nếu nồng độ của axit không lớn lắm, nồng độ của nước có thể xem là không đổi và được đưa vào hằng số.

Vậy :

$$K_{HA} = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$$

Hằng số K_{HA} được gọi là *hằng số ion hóa* hay *hằng số axit* của HA.

Ví dụ. Axit axetic ion hóa trong nước theo quá trình :



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$K_{CH_3COOH} = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}}$$

Cũng như bất kì hằng số cân bằng nào, *hằng số axit* cũng phụ thuộc vào nhiệt độ. Tại một nhiệt độ, hằng số axit càng lớn, axit ion hóa càng nhiều và axit càng mạnh. Vậy hằng số axit có thể dùng để chỉ *độ mạnh* của axit.

Ví dụ. Ở 25°C hằng số axit K_{HA} của HF là $7{,}70.10^{-4}$, của CH_3COOH là $1{,}86.10^{-5}$ của HCN là $7{,}30.\ 10^{-10}$ có nghĩa là axit flohiđric mạnh hơn axit axetic và axit axetic mạnh hơn axit xianhiđric.

Đối với những axit nhiều nấc người ta cũng xác định hằng số axit cho từng nấc.

Ví dụ. Hằng số axit của các nấc của axit photphoric là :

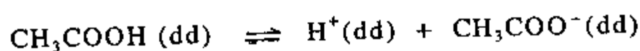
$$K_1 = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{H_2PO_4^-}}{C_{H_3PO_4}} = 7{,}6.10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{HPO_4^{2-}}}{C_{H_2PO_4^-}} = 6{,}2.\ 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{PO_4^{3-}}}{C_{HPO_4^{2-}}} = 4{,}4.\ 10^{-13}$$

Hằng số axit có thể xác định từ các dữ kiện nhiệt động học.

Ví dụ. Quá trình ion hóa của axit axetic có thể viết :



$$CH_3COOH\ (dd) \rightleftharpoons H^+(dd) + CH_3COO^-(dd)$$

Năng lượng Gip tạo thành chuẩn của các chất là :

ΔG^o_{298} : $-396{,}61$ 0 $-369{,}45$ *kJ/mol*

Vậy ΔG^o_{298} của quá trình là :

$$-369{,}45 + 396{,}61 = 27{,}16\ kJ/mol$$

mà :

$$\Delta G^o_{298} = -2{,}303RT\lg K_{CH_3COOH}$$

Rút ra :

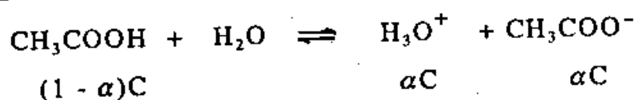
$$\lg K_{CH_3COOH} = -\frac{27160}{2{,}303 \times 8{,}314 \times 298} = -4{,}758$$

Vậy hằng số axit $K_{CH_3COOH} = 1{,}75.10^{-5}$.

Hằng số axit của CH_3COOH tính được không hoàn toàn phù hợp với hằng số thực nghiệm ($K = 1{,}86.10^{-5}$) là do phép tính dùng những dữ kiện thu được từ thực nghiệm với các phép đo có độ chính xác khác nhau.

Hằng số axit của axit yếu có thể được tính dựa vào độ phân li xác định được bằng thực nghiệm của axit.

Ví dụ. Với dung dịch axit axetic có độ phân li α ở nồng độ C *mol/l* tại một nhiệt độ nào đó. Ta có nồng độ cân bằng các hạt (ion, phân tử) ở trong dung dịch là :



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$
$$(1-\alpha)C \qquad\qquad \alpha C \qquad \alpha C$$

Đưa các nồng độ này vào hệ thức tính hằng số axit ta có :

$$K_{HA} = \frac{\alpha C . \alpha C}{(1-\alpha)C}$$

$$K_{HA} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Đây là hệ thức của định luật *pha loãng* do nhà hóa học người Đức là Otvan (W.Ostwald, 1853-1932, giải thưởng Nobel về hóa học năm 1909) đề ra năm 1888.

Khi α bé hơn so với 1 ta có thể coi $1-\alpha \sim 1$ và :

$$K_{HA} = \alpha^2 C$$

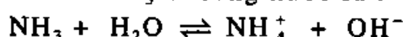
Hệ thức này cho thấy độ phân li tỉ lệ nghịch với nồng độ của dung dịch. Dựa vào hệ thức này người ta tính hằng số axit khi biết độ phân li và ngược lại.

Ví dụ. Ở nhiệt độ thường, dung dịch CH_3COOH 0,1M có độ phân li là 1,34%, hằng số axit của axit axetic ở nhiệt độ thường là :

$$K_{HA} = 0{,}0134^2 \times 0{,}1 = 1{,}8.10^{-5}$$

Giống như đối với các axit, người ta cũng xác định *hằng số bazơ* của các bazơ (kí hiệu chung là B).

Ví dụ. Quá trình phân li của NH_3 ở trong nước là :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Hằng số bazơ là :

$$K_B = \frac{C_{NH_4^+}.C_{OH^-}}{C_{NH_3}}$$

Bằng thực nghiệm người ta xác định được K_B của NH_3 là $1{,}8.10^{-5}$. Hằng số bazơ cũng có những đặc điểm giống như hằng số axit.

Độ mạnh của axit có liên quan với độ mạnh của bazơ liên hợp với nó : axit càng dễ cho proton, nghĩa là axit càng mạnh thì bazơ liên hợp với nó càng khó nhận proton nghĩa là càng yếu.

Ví dụ : Axit clohiđric HCl là axit mạnh, ion Cl^- là bazơ liên hợp yếu.

Bây giờ chúng ta so sánh độ mạnh giữa các *hiđroaxit* (axit là hiđrua của các nguyên tố) và giữa các *oxiaxit* (axit có chứa oxi).

Đối với hiđroaxit, độ mạnh của chúng tăng lên theo số thứ tự của nguyên tố trong một chu kì và trong một nhóm. Sau đây là hằng số ion hóa của một số hiđrua :

Hiđrua ...	NH_3	PH_3	H_2O	H_2S	H_2Se	HF	H_2Te	HCl	HBr	HI
K_{HA} ...	10^{-35}	10^{-27}	10^{-16}	10^{-7}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}	10^{7}	10^{9}	10^{10}

Độ mạnh của axit phụ thuộc trước hết vào khả năng của axit tách ion H^+ ra. Khả năng đó xảy ra càng dễ khi momen lưỡng cực của phân tử hiđrua càng lớn, mà momen lưỡng cực một mặt tăng lên theo độ điện âm của nguyên tố và mặt khác tăng lên khi năng lượng liên kết giữa H và nguyên tố giảm xuống. Trong dãy hiđrua của các halogen, năng lượng liên kết giảm xuống từ HF đến HI (xem bảng 10). Đó là nguyên nhân chính làm cho tính axit của chúng tăng lên từ HF đến HI. Còn trong dãy $NH_3 - H_2O - HF$, tất cả những ion âm có kích thước gần như bằng nhau và năng lượng của các liên kết giữa H và nguyên tố không khác nhau nhiều lắm nên tính axit tăng lên từ NH_3 đến HF phù hợp với sự tăng độ điện âm từ N đến F.

Đối với các oxiaxit, Paolinh đã đưa ra hai quy tắc có tính kinh nghiệm sau đây về độ mạnh của chúng :

Quy tắc thứ nhất : Các hằng số ion hóa kế tiếp nhau K_1, K_2, K_3... của axit nhiều nấc tỉ lệ với nhau theo tỉ lệ $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$ ...

Ví dụ. Axit photphoric có $K_1 = 7{,}6.\ 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}2.10^{-8}$ và $K_3 = 4{,}4.\ 10^{-13}$

Quy tắc thứ hai : Hằng số ion hóa thứ nhất K_1 của các oxiaxit $XO_m(OH)_n$ phụ thuộc vào giá trị của m (ở đây X chỉ nguyên tố).

Khi m = 0, axit rất yếu và $K_1 << 10^{-7}$

Ví dụ :

Axit	K_{HA}
Axit hipoclorơ $HClO$	$3,2 . 10^{-8}$
Axit silixic H_4SiO_4	$2 . 10^{-10}$
Axit asenơ H_3AsO_3	$6 . 10^{-10}$
Axit teluric H_6TeO_6	$1,6 . 10^{-9}$

Khi m = 1, axit yếu và axit trung bình $K_1 \sim 10^{-2}$

Ví dụ :

Axit	K_{HA}
Axit clorơ $HClO_2$	$1 . 10^{-2}$
Axit nitrơ HNO_2	$4,5 . 10^{-4}$
Axit telurơ H_2TeO_3	$3,2 . 10^{-3}$
Axit photphoric H_3PO_4	$7,6 . 10^{-3}$
Axit peiođic H_5IO_6	$2,3 . 10^{-2}$

Khi m = 2, axit mạnh và K_1 lớn hơn nhiều.

Ví dụ :

Axit	K_{HA}
Axit nitric HNO_3	$\sim 10^1$
Axit cloric $HClO_3$	$\sim 10^1$
Axit sunfuric H_2SO_4	$\sim 10^3$

Khi m = 3, axit rất mạnh và K_1 rất lớn.

Ví dụ :

Axit	K_{HA}
Axit pecloric $HClO_4$	$\sim 10^8$

Như vậy nghĩa là độ mạnh của axit phụ thuộc vào số nguyên tử O không nằm trong nhóm hiđroxyl (OH) chứ không phụ thuộc vào số nhóm OH. Điều đó có thể hiểu được dựa vào lập luận sau đây đối với dãy oxiaxit của clo :



$$HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$$

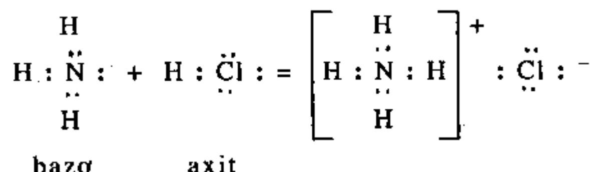
Lực hút giữa ion H^+ và ion ClO^- khi tạo thành ClOH bằng lực của liên kết O–H. Nhưng lực tác dụng giữa ion H^+ và một trong hai nguyên tử O của ion ClO_2^- khi tạo thành ClOOH có thể bé hơn lực của liên kết O–H vì lực hút chung của proton bị chia sẻ cho hai nguyên tử O và do đó $HClO_2$ dễ ion hóa hơn HClO, các axit $HClO_3$ và $HClO_4$ càng dễ ion hóa hơn nữa vì lực hút chung của proton bị chia sẻ cho ba, bốn nguyên tử O.

Thuyết axit-bazơ của Liuyt

Thuyết proton của Bronstêt và Lauri đã được các nhà hóa học coi là hoàn hảo nhất trong lí thuyết axit-bazơ. Tuy nhiên thuyết đó chỉ đúng cho những phản ứng axit-bazơ, trong đó tính chất axit-bazơ là thực tế gây nên bởi proton. Có những chất thể hiện

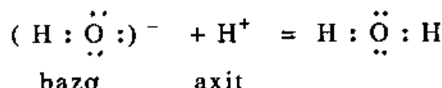
mạnh tính axit, tính bazơ nhưng không phải là axit, bazơ theo thuyết proton vì rằng trong đó không có mặt proton. Bởi vậy đồng thời với thuyết proton, *thuyết electron* của Liuyt đã ra đời (năm 1923). Theo Liuyt, *bazơ là chất cho cặp electron để tạo thành liên kết cộng hóa trị và axit là chất nhận cặp electron*. Như vậy tương tác axit-bazơ là sự tạo thành liên kết cộng hóa trị kiểu cho-nhận, đặc trưng cho sự tạo thành những phức chất :

Ví dụ 1 :



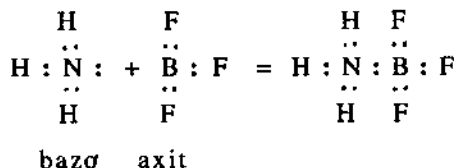
bazơ axit

Ví dụ 2 :



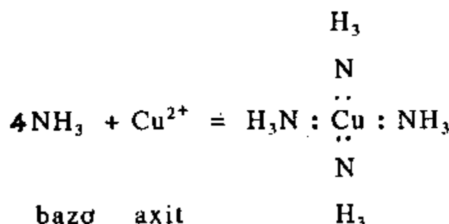
bazơ axit

Ví dụ 3 :



bazơ axit

Ví dụ 4 :



bazơ axit

Trong các ví dụ 1 và 2, những axit (H^+, HCl) và bazơ (NH_3, OH^-) theo thuyết electron cũng là những axit và bazơ theo thuyết proton. Những chất chỉ là axit hay bazơ theo thuyết electron được gọi là *axit Liuyt* hay *bazơ Liuyt*. Ví dụ như Cu^{2+} và BF_3 trong các ví dụ 3 và 4 là những axit Liuyt.

Như vậy ta thấy rằng thuyết electron của Liuyt đã đưa thêm vào danh sách axit những hợp chất không chứa proton nhưng có đầy đủ những chỉ tiêu của axit. Tuy nhiên nhược điểm chính của thuyết này là không giải quyết được vấn đề độ mạnh của axit và bazơ như thuyết Arêniuyt và thuyết Bronstêt-Lauri.

Sự ion hóa của nước, chỉ số hiđro và chất chỉ thị

Như đã biết nước thể hiện tính chất vừa như axit vừa như bazơ, nghĩa là phân tử nước có thể cho proton và có thể kết hợp với proton. Hai khả năng đó thể hiện đồng thời trong *quá trình tự ion hóa của nước :*



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

hoặc có thể viết dưới dạng phân li :



$$H_2O\,(dd) \rightleftharpoons H^+(dd) + OH^-(dd)$$

Hằng số cân bằng của quá trình phân li đó xác định được bằng phương pháp đo độ dẫn điện là :

$$K = \frac{C_{H^+} . C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = 1,8 . 10^{-16}$$

Như vậy sự phân li của nước là vô cùng yếu, nồng độ của nước lúc cân bằng (nước chưa phân li) có thể coi là bằng nồng độ tổng cộng của nước :

$$C_{H_2O} = \frac{1000}{18} = 55,56 mol/l.$$

Cho nên : $C_{H^+} . C_{OH^-} = K.55,56 = 1,8. 10^{-16} . 55,56$

Vậy : $C_{H^+} . C_{OH^-} = 1. 10^{-14} = K_N$

Hằng số K_N của nước được gọi là *tích số ion của nước*. Cũng như các hằng số cân bằng khác, tích số ion của nước cũng phụ thuộc vào nhiệt độ. Tích số ion của nước tăng lên khi nhiệt độ tăng vì quá trình phân li của nước là quá trình thu nhiệt.

Ở nhiệt độ thường ta có :

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_N} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \ mol/l$$

Cần chú ý rằng ion H^+ là hạt cơ bản *proton*, bé hơn nguyên tử hiđro 10^5 lần, nó chui vào vỏ electron của phân tử H_2O tạo thành ion rất bền là ion oxoni H_3O^+. Vì vậy từ đây về sau chúng tôi dùng kí hiệu H_3O^+ ở trong nước và như thế tích số ion của nước được viết là :

$$C_{H_3O^+} . C_{OH^-} = 1.10^{-14}$$

Như vậy khi nồng độ của H_3O^+ tăng lên, nồng độ của OH^- sẽ giảm xuống và ngược lại. Cân bằng giữa các ion H_3O^+ và OH^- không những chỉ có ở trong nước tinh khiết mà cả trong mọi dung dịch nước. Điều quan trọng là trong nước tinh khiết, nồng độ của H_3O^+ và OH^- bằng nhau còn trong dung dịch nước, các nồng độ đó có thể không bằng nhau nhưng tích các nồng độ đó luôn luôn là hằng số trong bất kì trường hợp nào. Hằng số đó ở $25°C$ là 10^{-14}.

Khi hòa tan một axit hay một bazơ nào đó vào nước, cân bằng ion ở trong nước sẽ chuyển dịch về phía nghịch. Sự chuyển dịch xẩy ra càng mạnh khi lượng axit hay bazơ cho vào càng đáng kể.

Giả sử hòa tan HCl vào nước để được dung dịch có nồng độ 0,1M, nếu coi HCl ion hóa hoàn toàn thì nồng độ của H_3O^+ do quá trình ion hóa của HCl sinh ra sẽ bằng 0,1 *mol/l*. Còn nồng độ của H_3O^+ do quá trình ion hóa của nước sinh ra sẽ < 10^{-7} *mol*, nghĩa là rất bé hơn so với 0,1 *mol/l*. Vì vậy trong dung dịch HCl 0,1M, nồng độ của H_3O^+ bằng 0,1 *mol/l*. Bây giờ ta có thể tính nồng độ của ion OH^- ở trong dung dịch HCl 0,1M. Ta có :

$$C_{H_3O^+} . C_{OH^-} = 10^{-14}$$

Mà : $C_{H_3O^+} = 0,1$

nên : $C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{C_{H_3O^+}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \ mol/l$

Như vậy trong dung dịch axit, nồng độ của ion H_3O^+ rất lớn hơn và nồng độ ion OH^- rất bé hơn so với trong nước tinh khiết. Qua nồng độ OH^- tính được, ta cũng thấy nồng độ của H_3O^+ do quá trình ion hóa của nước sinh ra là không đáng kể.

Nếu hòa tan NaOH vào nước tinh khiết để được dung dịch có nồng độ 0,01M chẳng hạn, lí luận tương tự như trên, nồng độ của ion OH^- do quá trình ion hóa của nước sinh ra là không đáng kể. Nồng độ của OH^- ở trong dung dịch NaOH 0,01M là 0,01 *mol/l* và nồng độ của H_3O^+ là :

$$C_{H_3O^+} = \frac{10^{-14}}{C_{OH^-}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}\ mol/l$$

Cách lập luận trên đây rất quan trọng vì nó cho phép đơn giản hóa phép tính đối với cả những axit và bazơ yếu. Nếu nồng độ H_3O^+ do quá trình ion hóa của axit sinh ra lớn hơn 10^{-6} *mol/l* thì nồng độ của H_3O^+ của nước sẽ không đáng kể. Đối với chất bazơ, vấn đề cũng tương tự như vậy.

Những dung dịch nước có nồng độ H_3O^+ bằng nồng độ của OH^- bằng 10^{-7} *mol/l* (ở 25°C) được gọi là *dung dịch trung tính. Dung dịch axit* có nồng độ của H_3O^+ lớn hơn 10^{-7} *mol/l* và *dung dịch bazơ* có nồng độ OH^- lớn hơn 10^{-7} *mol/l*. Nhưng thường người ta dùng nồng độ của H_3O^+ để biểu diễn độ axit và độ bazơ của môi trường. Môi trường trung tính có $C_{H_3O^+} = 10^{-7}$, môi trường axit có $C_{H_3O^+} > 10^{-7}$ và môi trường bazơ có $C_{H_3O^+} < 10^{-7}$ *mol/l* ở 25°C.

Chỉ số hiđro. Để thuận lợi hơn khi đánh giá độ axit và độ bazơ của một môi trường, người ta dùng *chỉ số hiđro* pH với quy ước là :

$$pH = -\lg C_{H_3O^+}$$

Do đó dung dịch trong đó $C_{H_3O^+} = 10^{-10}$ *mol/l* có pH = 10 ; $C_{H_3O^+} = 10^{-5}$ có pH = 5 ; $C_{H_3O^+} = 1$ có pH = 0. Đặc biệt thuận lợi là khi nồng độ của ion $C_{H_3O^+}$ không phải là số nguyên tròn. Ví dụ như dung dịch với $C_{H_3O^+} = 3{,}6.10^{-4}$ *mol/l* có pH = 3,44.

Để chuyển giá trị nồng độ $C_{H_3O^+}$ thành pH và ngược lại chuyển pH thành nồng độ, ta xét các ví dụ sau :

Với dung dịch có $C_{H_3O^+} = 3{,}6.10^{-4}$ *mol/l* ta có :

$$C_{H_3O^+} = 3{,}6.10^{-4} = 10^{0,56}\ .\ 10^{-4} = 10^{-3,44}\ mol/l \text{ (vì lg3,6 = 0,56)}$$

Vậy pH = 3,44

Ngược lại, dung dịch với pH = 9,7 có nồng độ H_3O^+ là :

$$C_{H_3O^+} = 10^{-9,7} = 10^{0,3}\ .\ 10^{-10} = 2.10^{-10}\ mol/l \text{ (vì lg2 = 0,3)}$$

Tóm lại môi trường trung tính có pH = 7, môi trường axit có pH < 7 và môi trường bazơ có pH > 7. Ngoài chỉ số pH, người ta cũng có thể dùng chỉ số pOH với quy ước tương tự. Tất nhiên pH + pOH = 14. Ví dụ như dung dịch có pOH = 2,63 sẽ có pH = 14 - 2,63 = 11,37. Dưới đây là quan hệ giữa nồng độ của H_3O^+ và OH^- với các chỉ số pH và pOH :

$C_{H_3O^+}$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
C_{OH^-}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

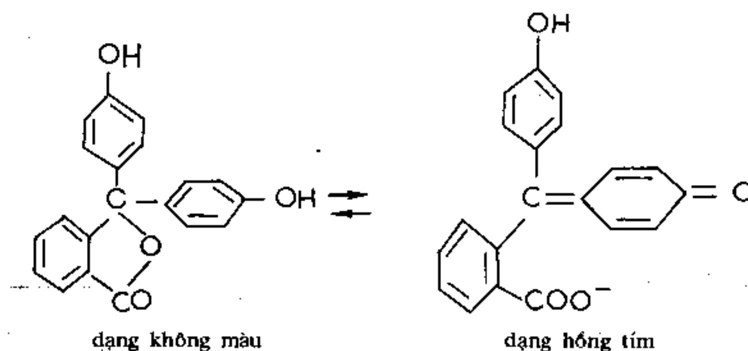
Dung dịch ← axit ——— trung tính ——— bazơ →

Máu và các dịch ở trong cơ thể động vật có pH không đổi. Máu của người có pH ~7,36. Ở 37°C, tích số ion của nước K_N = 3, 13 . 10^{-14}, pH trung tính ở nhiệt độ đó là 6,75. Như vậy máu của người có môi trường hơi bazơ. Dịch vị có pH = 1,7 còn dịch ruột có pH ~ 8,0. Mỗi loại cây trồng cũng đòi hỏi một pH thích hợp của dung dịch dinh dưỡng ở trong đất, ví dụ đất có pH = 5,0 - 5,5 không thích hợp cho lúa mạch nhưng rất thích hợp cho khoai tây.

Để xác định pH người ta có thể dùng một số phương pháp khác nhau. Phương pháp xác định tương đối thô sơ nhưng nhanh chóng là dùng các chất chỉ thị. Thực tế người ta hay dùng giấy tẩm chất chỉ thị.

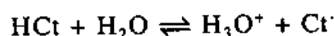
Chất chỉ thị là những thuốc thử đặc biệt có màu biến đổi tùy theo nồng độ của ion H_3O^+ ở trong dung dịch. Ví dụ như rượu quỳ có màu đỏ trong dung dịch axit, màu xanh tím trong dung dịch trung tính và màu xanh trong dung dịch bazơ. Bản thân chất chỉ thị là axit hữu cơ yếu hay bazơ hữu cơ yếu có màu khác màu của dạng liên hợp.

Ví dụ : Phân tử quỳ có màu đỏ còn bazơ liên hợp với nó có màu xanh. Phân tử phenolphtalein không có màu còn bazơ liên hợp với nó có màu hồng tím.



dạng không màu — dạng hồng tím

Nếu chất chỉ thị là axit và có công thức chung là HCt, quá trình ion hóa ở trong nước của nó xảy ra như sau :



$$HCt + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ct^-$$

Hằng số ion hóa của nó là :

$$K_{HCt} = \frac{C_{H_3O^+} . C_{Ct^-}}{C_{HCt}}$$

Khi thêm một lượng nhỏ chất chỉ thị vào dung dịch, quá trình ion hóa của chất chỉ thị không thể thực hiện được ở tất cả các nồng độ của H_3O^+. Ngược lại nồng độ của H_3O^+ ở trong dung dịch sẽ quyết định tỉ lệ của Ct^- và HCt theo phương trình sau :

$$\frac{C_{Ct^-}}{C_{HCt}} = \frac{K_{HCt}}{C_{H_3O^+}}$$

và do đó quyết định màu của dung dịch. Ví dụ như khi thêm rượu quỳ vào dung dịch axit, $C_{H_3O^+}$ rất lớn nên $C_{Ct^-} << C_{HCt}$ dung dịch có màu đỏ, màu của phân tử quỳ. Khi thêm vào dung dịch bazơ, $C_{H_3O^+}$ rất bé nên $C_{Ct^-} >> C_{HCt}$, dung dịch có màu xanh, màu của bazơ liên hợp với phân tử quỳ. Khi thêm vào dung dịch trung tính, $C_{H_3O^+} = 10^{-7}$ nên C_{Ct^-} và C_{HCt} không chênh lệch nhau lắm, dung dịch có màu xanh tím, màu tổ hợp của phân tử axit và bazơ liên hợp.

Mắt của người ta thường chỉ phát hiện được sự biến đổi màu khi tỉ số nồng độ của hai dạng màu $\frac{C_{Ct^-}}{C_{HCt}}$ nằm giữa 0,1 và 1, nghĩa là đối với một chất chỉ thị người ta chỉ thấy được sự biến đổi màu của nó khi $C_{H_3O^+}$ nằm trong khoảng từ $0,1K_{HCt}$ đến $10\ K_{HCt}$. Bởi vậy mỗi một chất chỉ thị biến đổi màu trong một khoảng pH nhất định ở chung quanh giá trị của $C_{H_3O^+} = K_{HCt}$ (bảng 39)

Bảng 39

Khoảng pH đổi màu của một số chất chỉ thị axit - bazơ

Chất chỉ thị	Khoảng pH đổi màu	Màu biến đổi từ axit sang bazơ
Xanh thymol	1,2 - 2,8	đỏ - vàng
Da cam metyl	3,1 - 4,4	đỏ - vàng
Đỏ metyl	4,2 - 6,2	đỏ - vàng
Quỳ	5 - 8	đỏ - xanh
Xanh bromothymol	6,0 - 7,6	vàng - xanh
Đỏ erezol	7,2 - 8,8	vàng - đỏ
Phenolphtalein	8,2 - 10,0	không màu - hồng tím
Vàng alizarin	10,0 - 12,0	vàng - đỏ
Trinitrobenzen	12,2 - 14,0	không màu - da cam

Màu của chất chỉ thị thay đổi dần dần trong khoảng đổi màu. Vì vậy dùng các chất chỉ thị khác nhau có thể xác định giá trị pH của dung dịch. Nếu dung dịch thử có màu đỏ khi thêm rượu quỳ và có màu vàng khi thêm da cam metyl, pH của dung dịch nằm trong khoảng từ 4,4 đến 5,0. Rồi lấy một trong hai chất chỉ thị đó cho thêm vào cùng một lượng như nhau của dung dịch thử và của dung dịch mẫu có nồng độ của ion hiđro đã biết trước ; bằng cách so sánh màu của hai dung dịch, ta có thể xác định tương đối chính xác giá trị pH (phương pháp so màu).

Dung dịch đệm

Dung dịch đệm là dung dịch có giá trị pH hoàn toàn xác định và không đổi, được tạo nên khi trộn dung dịch của axit yếu hay bazơ yếu với muối của chúng. Giả sử

lấy một dung dịch axit axetic, nồng độ của H_3O^+ trong dung dịch đó được tính theo hệ thức:

$$C_{H_3O^+} = K_{HA} \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}$$

Cho thêm vào dung dịch đó muối natri axetat là muối phân li hoàn toàn, quá trình ion hóa của axit axetic sẽ giảm xuống. Kết quả là nồng độ của phân tử CH_3COOH không ion hóa hầu như bằng nồng độ của dung dịch axit lúc ban đầu và nồng độ của ion CH_3COO^- hầu như bằng nồng độ của muối trong dung dịch.

Ví dụ : Khi thêm vào dung dịch axit axetic 0,7M một lượng muối $NaCH_3COO$ đến nồng độ của muối là 0,6M ta được dung dịch đệm có nồng độ của H_3O^+ là :

$$C_{H_3O^+} = K_{HA} \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CHCOO^-}} = 1,8.10^{-5} . \frac{0,7}{0,6} = 2,1.\ 10^{-5}\ mol/l.$$

Một cách tổng quát dung dịch đệm được pha từ axit yếu và muối của nó :

$$C_{H_3O^+} = K_{HA} \frac{C_{axit}}{C_{muối}}$$

Từ đó có pH là :

$$pH = pK_{HA} - lgC_{axit} + lgC_{muối}$$

hay :

$$pH = pK_{HA} + lg \frac{C_{muối}}{C_{axit}}$$

pK_{HA} là chỉ số axit với quy ước là $pK_{HA} = -lgK_{HA}$

Vì K_{HA} là hằng số axit, pH của một dung dịch đệm chỉ phụ thuộc vào tỉ số nồng độ của muối và axit. Khi pha loãng dung dịch đệm, nồng độ của muối và axit đều giảm nhưng tỉ số của các nồng độ đó vẫn không đổi cho nên pH của dung dịch không biến đổi. Tỉ số nồng độ của muối và axit có thể biến đổi từ 1 : 10 đến 10 : 1.

Để pha một dung dịch đệm có một giá trị pH xác định, người ta thường chọn axit có pK_{HA} càng gần với pH đó càng hay rồi tính tỉ số nồng độ của muối và axit như thế nào để có pH cần thiết. Ví dụ muốn có một dung dịch đệm có pH = 7 người ta có thể chọn natri đihiđrophotphat (NaH_2PO_4) làm axit vì có pH_{HA} = 7,24 và muối là đinatri hiđrophotphat (Na_2HPO_4). Để dung dịch có pH đúng bằng 7, tỉ số nồng độ của Na_2HPO_4 và NaH_2PO_4 phải là 0,57 vì :

$$7,00 = 7,24 + lg \frac{C_{muối}}{C_{axit}} = 7,24 + lg0,57$$

Như vậy dung dịch đệm gồm 0,57*mol/l* NaH_2PO_4 và 1*mol/l* Na_2HPO_4 có pH = 7,00. Thay đổi tỉ số nồng độ của hai hợp chất đó người ta có thể được những dung dịch có pH nằm giữa 5,8 và 8,0.

Dung dịch đệm cũng có thể được pha từ một bazơ yếu và muối của nó. Ví dụ như từ NH_3 và muối NH_4Cl. Nồng độ của ion OH^- trong dung dịch đệm này là :

$$C_{OH^-} = K_B \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}$$

Dung dịch đệm không biến đổi pH không những khi pha loãng mà cả khi thêm một lượng axit mạnh hay bazơ mạnh.

Ví dụ : Dung dịch đệm gồm có 1 *mol/l* CH_3COOH và 1 *mol/l* $NaCH_3COO$ có pH = pK_{HA} = 4,75. Sau khi cho thêm vào 100 *ml* dung dịch đệm đó 10 *ml* dung dịch NaOH 0,1N. Nồng độ của muối và axit sẽ biến đổi :

$$C_{NaCH_3COO} = \frac{(0,1+0,001)1000}{100+10} = 0,918$$

$$C_{CH_3COOH} = \frac{(0,1-0,001)1000}{100+10} = 0,9$$

và pH của dung dịch là :

$$pH = 4,75 + \lg \frac{0,918}{0,9} = 4,76$$

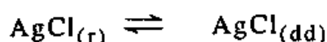
Như vậy nghĩa là pH của dung dịch đệm hầu như không biến đổi khi cho thêm bazơ mạnh. Tính toán tương tự như vậy cũng thấy khi cho thêm một lượng ít axit mạnh, pH của dung dịch đệm không biến đổi.

Dung dịch đệm thường được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của hóa học. Trong cơ thể động vật, nồng độ của ion hiđro được giữ không đổi là nhờ tác dụng của hai hệ đệm quan trọng nhất ở trong máu là $Na_2HPO_4-NaH_2PO_4$ và H_2CO_3 – Na_2CO_3. Dung dịch đệm cũng có tác dụng duy trì một pH thích hợp để thực hiện các phản ứng lên men trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp.

Tích số tan

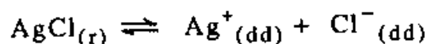
Khi bỏ vào nước một hợp chất rắn ít tan để được dung dịch bão hòa, giữa phần chất rắn đã tan và phần chất rắn còn lại không tan có một cân bằng động.

Ví dụ. Với hợp chất rắn ít tan là bạc clorua (AgCl), cân bằng đó là :



$$AgCl_{(r)} \rightleftharpoons AgCl_{(dd)}$$

Vì độ tan của AgCl ở trong nước rất bé, dung dịch bão hòa của nó có nồng độ rất thấp nên AgCl phân li hoàn toàn và thực tế cân bằng trên được thiết lập giữa AgCl không tan và các ion Ag^+ và Cl^-.



$$AgCl_{(r)} \rightleftharpoons Ag^+_{(dd)} + Cl^-_{(dd)}$$

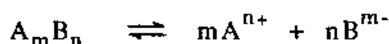
Áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào hệ cân bằng dị thể này ta có hằng số cân bằng là :

$$K = C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-}$$

Hằng số đó được gọi là *tích số tan* của AgCl và được kí hiệu là TT_{AgCl} :

$$C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-} = TT_{AgCl}$$

Vậy *tích số tan của một hợp chất ít tan là tích nồng độ của các ion ở trong dung dịch bão hòa hay ở trong dung dịch tiếp xúc với pha rắn của chất đó.* Trong trường hợp tổng quát, với chất rắn ít tan có công thức là A_mB_n và phân li trong nước cho m ion A^+ và n ion B^- :



$$A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$$

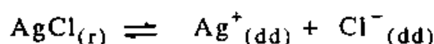
Tích số tan là :

$$TT_{A_mB_n} = C^m_{A^{n+}} \cdot C^n_{B^{m-}}$$

Cũng như độ tan, tích số tan của một chất phụ thuộc vào bản chất của chất tan, bản chất của dung môi và nhiệt độ.

Ngoài phương pháp xác định bằng thực nghiệm, tích số tan của các chất cũng có thể tính được từ các dữ kiện nhiệt động học. Ví dụ tích số tan của bạc clorua (AgCl) được tính như sau :

Ta có cân bằng của quá trình hòa tan AgCl là :



$$AgCl_{(r)} \rightleftharpoons Ag^+_{(dd)} + Cl^-_{(dd)}$$

Với các dữ kiện nhiệt động của các chất :

ΔH^0_{298} ...	−127,1	105	− 167,1 *kJ/mol*
S^0_{298} ...	96,11	72,62	56,53 *J/mol*

Đối với quá trình hòa tan ta tính được :

$$\Delta H^o_t = 105 - 167{,}1 + 127{,}1 = 65{,}5\ kJ/mol$$

$$\Delta S^o_t = 72{,}6 + 56{,}53 - 96{,}11 = 33{,}04\ J/mol$$

và :

$$\Delta G^o_t = 65500 - 33{,}04 \times 289 = 5560\ J/mol$$

vì :

$$\Delta G^o_t = -2{,}303RTlgTT_{AgCl}$$

Hay :

$$lgTT_{AgCl} = -\frac{5560}{2{,}303 \times 8{,}314 \times 298} = -9{,}74$$

Vậy : $TT_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$

Ở đây một lần nữa ta gặp lại sự không phù hợp hoàn toàn giữa hằng số tích số tan tính theo lí thuyết và giá trị thực nghiệm với cùng nguyên nhân tương tự.

Dưới đây là tích số tan của một số hợp chất ở nhiệt độ thường (bảng 40)

Bảng 40

Tích số tan của một số hợp chất ít tan

Hợp chất	TT	Hợp chất	TT
$BaSO_4$	$1,1 . 10^{-10}$	AgCl	$1,56 . 10^{-10}$
$CaCO_3$	$4,8 . 10^{-9}$	AgBr	$5,3 . 10^{-13}$
CaF_2	$4,0 . 10^{-11}$	AgI	$8,3 . 10^{-17}$
$PbSO_4$	$1,38 . 10^{-8}$	Ag_2S	$6,3 . 10^{-50}$
PbS	$2,5 . 10^{-27}$	FeS	$3,2 . 10^{-18}$

Trong những điều kiện như nhau, chất có tích số tan càng bé càng tan ít. Ví dụ như ở trong nước AgI ít tan hơn AgBr và AgBr ít tan hơn AgCl.

Biết tích số tan người ta dễ dàng tính được độ tan của chất và ngược lại.

Ví dụ : ở nhiệt độ thường $TT_{AgCl} = 1,56. 10^{-10}$. Vậy trong 1*l* dung dịch bão hòa của AgCl có $\sqrt{1,56.10^{-10}}$ *mol* AgCl hay độ tan của AgCl ở nhiệt độ thường là $1,25. 10^{-5}$ *mol/l*.

Ngược lại nếu ở nhiệt độ thường một lít nước hòa tan tối đa 0,0018*g* AgCl, nghĩa là dung dịch bão hòa của AgCl có nồng độ :

$$\frac{0,0018}{143,5} = 1,25. 10^{-5}\ mol/l \quad (M_{AgCl} = 143,5)$$

Đây cũng là nồng độ của ion Ag^+ hay ion Cl^- ở trong dung dịch bão hòa. Tích số tan của AgCl là :

$$TT_{AgCl} = C_{Ag^+} . C_{Cl^-} = 1,25 . 10^{-5} . 1,25. 10^{-5} = 1,56. 10^{-10}$$

Biết tích số tan người ta có thể dự đoán một hợp chất lắng xuống dưới dạng kết tủa hay không khi trong dung dịch có mặt các ion tạo thành hợp chất đó. Khi tích nồng độ của các ion tạo thành kết tủa ở trong dung dịch lớn hơn, tích số tan, kết tủa xuất hiện và bé hơn, kết tủa không xuất hiện.

Ví dụ : Khi trộn một thể tích của dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,01M với một thể tích bằng ấy của dung dịch H_2SO_4 0,01M tích nồng độ của ion Pb^{2+} và ion SO_4^{2-} trong hỗn hợp dung dịch là :

$$C_{Pb^{2+}} . C_{SO_4^{2-}} = \frac{0,01}{1} . \frac{0,01}{2} = 2,5 . 10^{-5}$$

nghĩa là vượt tích số tan của $PbSO_4$ ($1,38. 10^{-8}$), kết tủa $PbSO_4$ xuất hiện, nồng độ của ion Pb^{2+} và ion SO_4^{2-} trong dung dịch bão hòa thu được sau khi $PbSO_4$ ngừng không lắng xuống nữa là :

$$C_{Pb^{2+}} . C_{SO_4^{2-}} = \sqrt{1,38.10^{-8}} = 1,17. 10^{-4}$$

Nếu cho thêm vào dung dịch bão hòa đó 0,01 *mol/l* H_2SO_4, cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, nghĩa là $PbSO_4$ sẽ lắng xuống thêm nữa. Ta có thể tính được độ tan của $PbSO_4$ trong dung dịch H_2SO_4 đó :

Gọi x là nồng độ của ion Pb^{2+} trong dung dịch bão hòa thu được sau khi kết tủa $PbSO_4$ không lắng xuống nữa, nồng độ của ion SO_4^{2-} sẽ là x + 0,01. Theo định nghĩa của tích số tan :

$$C_{Pb^{2+}} . C_{SO_4^{2-}} = x(x + 0,01) = 1,38 \,.\, 10^{-8}$$

Rút ra : $$x = 1,38.\, 10^{-8} mol/l$$

Vậy độ tan $PbSO_4$ trong dung dịch H_2SO_4 0,01M là 1,38. 10^{-6} *mol/l* , nghĩa là bé hơn độ tan của nó ở trong nước tinh khiết là :

$$\frac{1,17.10^{-4}}{1,38.10^{-6}} \sim 85 \text{ lần}$$

Ví dụ trên đây cho thấy độ tan của một hợp chất trong dung dịch chứa những ion có trong hợp chất đó luôn luôn bé hơn độ tan của nó trong nước tinh khiết. Trong dung dịch đậm đặc hơn của các chất điện li dễ tan, người ta cũng thấy hiện tượng độ tan của các muối giảm xuống khi có mặt muối khác cùng có ion chung. Ví dụ như khi cho axit clohidric đậm đặc hay khí HCl vào dung dịch bão hòa của muối ăn, NaCl sẽ kết tủa. Thực tế người ta lợi dụng tính chất này để tinh chế muối ăn mà không dùng cách kết tinh lại vì độ tan của NaCl ít biến đổi theo nhiệt độ.

Dựa vào tích số tan khác nhau của các muối, người ta có thể làm kết tủa một ion ở trong hỗn hợp gồm nhiều ion.

Ví dụ : Có một dung dịch chứa 0,1 *mol/l* ion Cl^- và 0,01 *mol/l* ion CrO_4^{2-}. Ta cho thêm dung dịch $AgNO_3$ để làm kết tủa ion Cl^- dưới dạng AgCl và giữ ion CrO_4^{2-} ở lại trong dung dịch. Nhìn vào tích số tan. Nhận thấy cả hai muối AgCl và Ag_2CrO_4 đều ít tan. Vậy khi thêm dần dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch hỗn hợp trên, hiện tượng gì sẽ xảy ra ?

Tích số tan của AgCl là 1,56. 10^{-10} nên AgCl sẽ xuất hiện khi nồng độ của ion Ag^+ lớn hơn 1,56. 10^{-9} *mol/l*.

$$C_{Ag^+} = \frac{TT_{AgCl}}{C_{Cl^-}} = \frac{1,56.10^{-10}}{0,1} = 1,56.\, 10^{-9}\ mol/l$$

và tích số tan của Ag_2CrO_4 là 1,1 . 10^{-12} nên Ag_2CrO_4 sẽ không xuất hiện khi nồng độ của ion Ag^+ bé hơn 1,05. 10^{-5} :

$$C^2_{Ag^+} = \frac{TT_{Ag_2CrO_4}}{C_{CrO_4^{2-}}} = \frac{1,1.10^{-12}}{0,01}$$

$$C_{Ag^+} = 1,05.\, 10^{-5}\ mol/l$$

Bởi vậy khi thêm dần dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch chứa 0,1 *mol/l* ion Cl^- và 0,01 *mol/l* CrO_4^{2-} nếu nồng độ của ion Ag^+ chưa vượt 1,56. 10^{-9} *mol/l* kết tủa AgCl chưa xuất hiện. Khi nó vượt thì kết tủa của AgCl xuất hiện, còn Ag_2CrO_4 vẫn chưa kết

tủa khi nồng độ của ion Ag^+ chưa vượt 1,05 . 10^{-5} *mol/l* . Như thế thì ion Cl^- thực tế được kết tủa hoàn toàn khi Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa. Thật vậy lúc C_{Ag^+} = 1,05 . 10^{-5} *mol/l*, nồng độ của ion Cl^- còn lại trong dung dịch là :

$$C_{Cl^-} = \frac{TT_{AgCl}}{C_{Ag^+}} = \frac{1{,}56.10^{-10}}{1{,}05.10^{-5}} = 1{,}48.\ 10^{-5}\ mol/l,$$

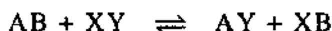
nghĩa là bằng trên một phần vạn nồng độ của ion Cl^- ban đầu.

Lợi dụng tính chất trên đây trong hóa học phân tích người ta dùng ion CrO_4^{2-} làm chất chỉ thị khi chuẩn độ ion Cl^- bằng ion Ag^+. Ion CrO_4^{2-} có màu vàng trong dung dịch nước, còn kết tủa Ag_2CrO_4 có màu đỏ thẫm. Khi kết tủa này xuất hiện là khi ion Cl^- đã được kết tủa thực tế hoàn toàn.

Phản ứng trong dung dịch các chất điện li

Như đã biết trong dung dịch, các chất điện li mạnh tồn tại hầu như hoàn toàn dưới dạng ion. Một số tính chất của dung dịch chất điện li mạnh là tổng tính chất của các ion có trong dung dịch.

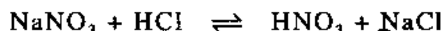
Nếu lấy dung dịch loãng của một chất điện li mạnh AB trộn với dung dịch loãng của một chất điện li khác XY ta được dung dịch hỗn hợp gồm có 4 loại ion : A^+, B^-, X^+ và Y^-. Các ion ngược dấu trong khi chuyển động có thể va chạm với nhau kết hợp lại, đến một mức độ nào đó tạo nên các hợp chất AY và XB hoặc tái tạo nên các hợp chất ban đầu AB và XY, nghĩa là trong dung dịch hỗn hợp có cân bằng sau đây :



$$AB + XY \rightleftharpoons AY + XB$$

Kết quả như vậy cũng thu được khi trộn dung dịch loãng của chất điện li AY với dung dịch loãng của chất điện li XB. Vị trí của cân bằng phụ thuộc vào tính chất của các chất điện li.

Ví dụ. Đối với cân bằng sau đây của các chất :

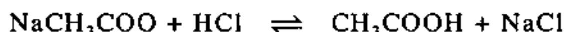


$$NaNO_3 + HCl \rightleftharpoons HNO_3 + NaCl$$

Giả sử nồng độ của các ion Na^+, NO_3^-, H^+ và Cl^- đều bằng nhau, khuynh hướng tạo thành một trong bốn chất trong cân bằng đều gần như nhau vì các chất đó phân li giống nhau trong dung dịch.

Nếu trong bốn chất đó có một chất nào phân li yếu hơn thì khi tạo nên chất này các ion tương ứng liên kết với nhau thành phân tử nên nồng độ của các ion đó ở trong dung dịch giảm xuống làm cho tốc độ của phản ứng nghịch giảm xuống. Kết quả là cân bằng chuyển dịch về phía tạo nên hợp chất phân li yếu.

Ví dụ. Khi trộn dung dịch $NaCH_3COO$ với dung dịch HCl cân bằng chuyển dịch về phía tạo nên CH_3COOH phân li yếu :



$$NaCH_3COO + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH + NaCl$$

Thực chất phản ứng ở đây là phản ứng xảy ra giữa các ion :

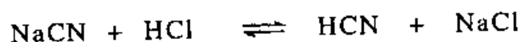


$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$$

nên phương trình này gọi là *phương trình ion* của phản ứng trên. Vì CH_3COOH là chất điện li tương đối yếu, nồng độ của các ion CH_3COO^- và H_3O^+ giảm xuống nhiều,

làm giảm sự va chạm của chúng với các ion Na^+ và Cl^- để tái tạo nên $NaCH_3COO$ và HCl do đó cân bằng chuyển dịch nhiều về bên phải.

Nếu trong ví dụ trên ta thay $NaCH_3COO$ bằng NaCN là muối của axit xianhiđric (HCN), một axit yếu hơn axit axetic, cân bằng sau đây chuyển dịch về bên phải nhiều hơn nữa :



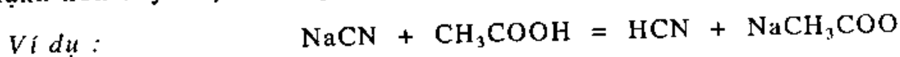
$$NaCN + HCl \rightleftharpoons HCN + NaCl$$

Phương trình ion của phản ứng đó là :



$$CN^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HCN + H_2O$$

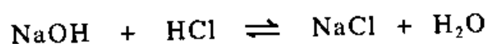
Qua hai ví dụ trên ta rút ra một kết luận quan trọng : phản ứng giữa các ion ở trong dung dịch xảy ra theo chiều tạo nên *chất điện li yếu*. Kết luận đó giúp ta hiểu được phản ứng : axit mạnh hơn đẩy được axit yếu hơn ra khỏi muối và tương tự như vậy bazơ mạnh hơn đẩy được bazơ yếu hơn ra khỏi muối.



Ví dụ : $$NaCN + CH_3COOH = HCN + NaCH_3COO$$

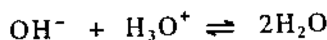
Kết luận đó cũng làm sáng tỏ bản chất của phản ứng trung hòa là phản ứng tạo nên một chất điện li rất yếu là nước :

Ví dụ :



$$NaOH + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$

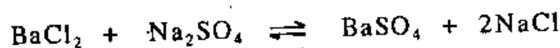
Phương trình ion của phản ứng đó ở trong dung dịch là :



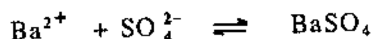
$$OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2H_2O$$

Sự chuyển dịch cân bằng phản ứng ở trong dung dịch của các chất điện li gây nên bởi sự giảm nồng độ của các ion ở trong dung dịch có thể xảy ra không những chỉ do tạo nên một chất điện li yếu mà còn do *tạo nên một chất ít tan dễ tách* ra khỏi môi trường dưới dạng kết tủa lắng xuống hoặc dưới dạng khí bay lên. Tất cả những quá trình đó đều kèm theo sự giảm năng lượng Gip.

Ví dụ 1. Khi đổ dung dịch $BaCl_2$ vào dung dịch Na_2SO_4 thì xuất hiện kết tủa trắng $BaSO_4$:



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 + 2NaCl$$



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4$$

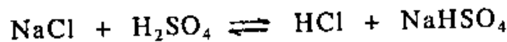
Vì $BaSO_4$ có tích số tan rất bé nên thực tế phản ứng trên đây xảy ra đến cùng $\Delta G^0_{298} = -540$ *kJ/mol*. Trong trường hợp chất phản ứng và sản phẩm phản ứng đều là chất ít tan, cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo thành chất có tích số tan bé hơn.

Ví dụ như khi cho dung dịch NaI vào kết tủa AgCl màu trắng ta được kết tủa AgI màu vàng nhạt nhờ phản ứng :



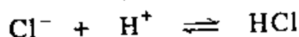
$$AgCl + NaI \rightleftharpoons AgI + NaCl$$

Ví dụ 2. Khi đổ axit sunfuric đặc vào muối ăn, khí HCl bay lên :



$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons HCl + NaHSO_4$$

Phương trình ion của phản ứng đó là :

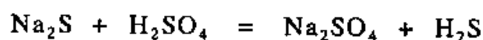


$$Cl^- + H^+ \rightleftharpoons HCl$$

Khi đun nóng, có thể đuổi hầu như hoàn toàn khí HCl ra khỏi dung dịch vì đun nóng cũng làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận. Thật vậy những quá trình kiểu như vậy có $\Delta S > 0$ nên sự tăng nhiệt độ làm cho giá trị của ΔG càng âm hơn.

Trên thực tế có những phản ứng tạo nên đồng thời những sản phẩm là chất vừa tan ít vừa điện li yếu (hoặc vừa dễ bay hơi). Ở đây cân bằng chuyển dịch càng mạnh theo chiều thuận của phản ứng :

Ví dụ :

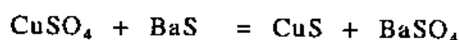


$$Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S$$

Khí H_2S vừa tan ít vừa điện li yếu và phản ứng có :

$$\Delta G^0_{298} = -210,45 \ kJ/mol$$

hoặc :



$$CuSO_4 + BaS = CuS + BaSO_4$$

Các hợp chất CuS và $BaSO_4$ đều ít tan và phản ứng có :

$$\Delta G^0_{298} = -248,91 \ kJ/mol$$

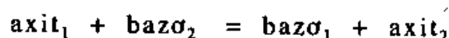
Đa số các phản ứng trong hóa học vô cơ là những phản ứng xẩy ra ở trong dung dịch của chất điện li. Phản ứng trao đổi của các chất điện li ở trong dung dịch thực chất là phản ứng giữa các ion và *phản ứng xẩy ra khi tạo nên chất điện li yếu hoặc chất điện li yếu hơn chất ban đầu hay chất ít tan hoặc chất ít tan hơn chất ban đầu hay chất dễ bay hơi.*

Sự thủy phân của các muối

Phản ứng trao đổi xẩy ra giữa các thành phần của chất tan và dung môi được gọi là phản ứng dung môi phân. Trong trường hợp dung môi là nước, sự dung môi phân được gọi là *sự thủy phân*.

Nhiều hợp chất khác nhau có thể bị thủy phân, ví dụ muối, hiđrat cacbon, protein, este, chất béo v.v... Thường gặp hơn hết trong hóa học vô cơ là sự thủy phân của các muối, nghĩa là phản ứng trao đổi giữa các ion của muối với các ion của nước làm cho cân bằng ion hóa của nước bị chuyển dịch.

Theo thuyết điện li của Arêniuyt, phản ứng thủy phân giữa muối và nước là ngược với phản ứng trung hòa vì phản ứng trung hòa giữa axit và bazơ tạo nên muối và nước. Theo thuyết proton của Bronstêt và Lauri, phản ứng thủy phân và phản ứng trung hòa đều là phản ứng axit-bazơ kiểu :

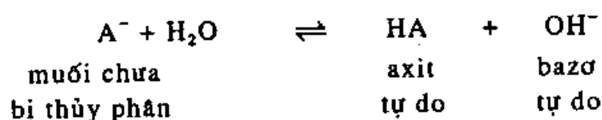


$$\text{axit}_1 + \text{bazơ}_2 = \text{bazơ}_1 + \text{axit}_2$$

Tuy nhiên trên thực tế người ta vẫn phân biệt ra phản ứng thủy phân và phản ứng trung hòa vì hai loại phản ứng ngược nhau này là rất thường gặp trong thực hành của hóa học vô cơ.

Về sự thủy phân của muối người ta phân ra ba trường hợp :

- Sự thủy phân muối của axit yếu và bazơ mạnh. Muối NaA của axit yếu HA khi tan trong nước nếu dung dịch không đậm đặc lắm sẽ phân li hoàn toàn thành các ion Na^+ và A^-. Vì HA là axit yếu nên bazơ liên hợp A^- là bazơ mạnh và do đó A^- phản ứng với nước theo sơ đồ :

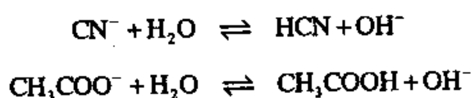


$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

muối chưa bị thủy phân — axit tự do — bazơ tự do

Như đã thấy sự thủy phân của muối tạo nên một phần axit yếu tự do HA và bazơ mạnh OH^- làm cho dung dịch có môi trường bazơ. Các muối xianua, axetat, borat, photphat v.v... của kim loại kiềm khi tan trong nước đều bị thủy phân làm cho dung dịch có môi trường bazơ.

Ví dụ. Phản ứng thủy phân của muối natri xianua và natri axetat là :



$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào cân bằng thủy phân, ta được hằng số thủy phân của muối của axit yếu và bazơ mạnh là :

$$K_{tp} = \frac{C_{HA} \cdot C_{OH^-}}{C_{A^-}}$$

Ngoài ra trong dung dịch còn có hai cân bằng với các hằng số là :

$$K_{HA} = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$$

$$K_N = C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-}$$

Kết hợp cả ba phương trình ta có :

$$K_{tp} = \frac{K_N}{K_{HA}}$$

Như vậy hằng số thủy phân tỉ lệ nghịch với độ mạnh của axit, axit càng yếu hằng số thủy phân của muối càng lớn. Cần chú ý rằng hằng số thủy phân chính là hằng số bazơ K_B của A^-.

Ví dụ. Ở nhiệt độ thường hằng số axit của axit axetic là $1,8.10^{-5}$, tích số ion của nước là 1.10^{-14}, hằng số thủy phân của muối natri axetat là :

$$K_{tp} = \frac{10^{-14}}{1,8.10^{-5}} = 5,55.10^{-10}$$

Nếu gọi *độ thủy phân α_{tp} là tỉ số của số phân tử muối bị thủy phân và tổng số phân tử tan của muối đó* thì độ thủy phân liên hệ với hằng số thủy phân giống như độ phân li liên hệ với hằng số phân li.

Thật vậy nếu nồng độ chung của NaA là C *mol/l* thì nồng độ của HA và OH^- là $C_{HA} = C_{OH^-} = \alpha_{tp}C$ và nồng độ của ion A^- không bị thủy phân là $(1-\alpha_{tp})C$. Do đó :

$$K_{tp} = \frac{\alpha_{tp}^2 C}{1-\alpha_{tp}} \quad .$$

Trong trường hợp α_{tp} rất bé so với đơn vị, $1 - \alpha_{tp}$ có thể được coi ~ 1, ta có :

$$K_{tp} \approx \alpha_{tp}^2 C$$

Rút ra :

$$\alpha_{tp} = \sqrt{\frac{K_{tp}}{C}} = \sqrt{\frac{K_N}{K_{HA}.C}}$$

Như vậy độ thủy phân tỉ lệ nghịch với căn bậc hai của nồng độ của muối. Muốn tính nồng độ của ion H_3O^+ ở trong dung dịch muối, trước hết cần tính nồng độ của ion OH^-.

Nồng độ của ion OH^- trong dung dịch là :

$$C_{OH^-} = \alpha_{tp} C = \sqrt{\frac{K_N.C}{K_{HA}}}$$

Từ đó nồng độ của H_3O^+ là :

$$C_{H_3O^+} = \frac{K_N}{C_{OH^-}} = \frac{K_N}{C} = \frac{K_N}{\sqrt{\frac{K_N.C}{K_{HA}}}} = \sqrt{\frac{K_N.K_{HA}}{C}}$$

$$-\lg C_{H_3O^+} = -\frac{1}{2}\lg K_N - \frac{1}{2}\lg K_{HA} + \frac{1}{2}\lg C$$

Nếu đặt : $pK_N = -\lg K_N$

Ta có : $pH = \frac{1}{2}pK_N + \frac{1}{2}pK_{HA} + \frac{1}{2}\lg C$

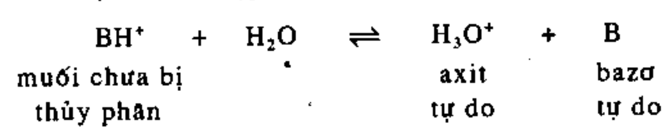
Vậy pH của dung dịch muối của axit yếu và bazơ mạnh tăng lên khi độ mạnh của axit giảm nghĩa là pK_{HA} tăng và khi nồng độ của muối tăng lên.

Dưới đây là ví dụ pH của dung dịch muối natri axetat 0,1M ở nhiệt độ thường.

Axit axetic có hằng số $K_{HA} = 1{,}8.10^{-5}$ và từ đó $pK_{HA} = 4{,}75$ nên dung dịch $NaCH_3COO$ 0,1M có pH :

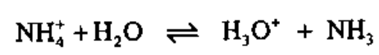
$$pH = 7 + \frac{4{,}75}{2} + \frac{1}{2}\lg 0{,}1 = 7 + 2{,}37 - 0{,}5 = 8{,}87$$

– **Sự thủy phân muối của bazơ yếu và axit mạnh.** Nếu bazơ B là bazơ yếu thì axit liên hợp BH^+ là axit mạnh và vì vậy BH^+ có xu hướng phản ứng với nước theo sơ đồ :



Như đã thấy sự thủy phân muối của bazơ và axit mạnh tạo nên một phần bazơ yếu tự do và axit mạnh H_3O^+ làm cho dung dịch có môi trường axit. Muối amoni và muối của nhiều kim loại với axit mạnh, khi tan trong nước, đều bị thủy phân làm cho dung dịch có môi trường axit mạnh.

Ví dụ. Phản ứng thủy phân của muối amoni clorua :



Áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào cân bằng thủy phân của các muối tạo nên bởi bazơ yếu và axit mạnh, ta cũng được những kết quả tương tự như trên :

$$K_{tp} = \frac{K_N}{K_B}$$

$$K_{tp} = \frac{\alpha_{tp}^2.C}{1-\alpha_{tp}}$$

Một cách gần đúng :

$$\alpha_{tp} = \sqrt{\frac{K_{tp}}{C}} = \sqrt{\frac{K_N}{K_B.C}}$$

nghĩa là độ thủy phân cũng tỉ lệ nghịch với căn bậc hai của nồng độ của muối. Nồng độ của ion H_3O^+ ở trong dung dịch muối là :

$$C_{H_3O^+} = \alpha_{tp}C = \sqrt{\frac{K_N.C}{K_B}}$$

Nếu đặt $pK_B = -\lg K_B$ thì pH của dung dịch là :

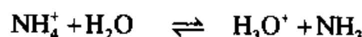
$$pH = \frac{1}{2}pK_N - \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg C$$

Như vậy pH của dung dịch một muối của bazơ yếu và axit mạnh luôn luôn bé hơn $\frac{1}{2}pK_N$, nghĩa là bé hơn 7, dung dịch có môi trường axit.

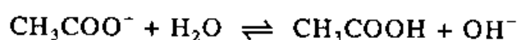
Dưới đây là ví dụ tính pH của dung dịch NH_4Cl 0,1M ở nhiệt độ thường. Amoniac có $K_B = 1,8.\ 10^{-5}$, $pK_B = 4,75$ nên dung dịch NH_4Cl có :

$$pH = 7 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2}\lg 0,1 = 7 - 2,37 + 0,5 = 5,13$$

- **Sự thủy phân của muối của axit yếu và bazơ yếu.** Nếu muối được tạo nên từ axit yếu và bazơ yếu thì bazơ liên hợp và axit liên hợp đều mạnh do đó chúng phản ứng với nước. Ví dụ như muối đó là amoni axetat (NH_4CH_3COO), khi tan trong nước nó phân li hoàn toàn thành các ion NH_4^+ và CH_3COO^- ; các ion này đều phản ứng với nước như là axit và bazơ :

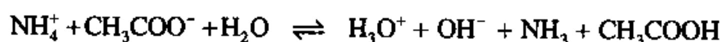


$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$



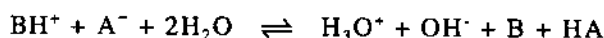
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Phương trình của phản ứng thủy phân chung của NH_4CH_3COO có thể được viết là :



$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- + NH_3 + CH_3COOH$$

Trong trường hợp chung ta có :



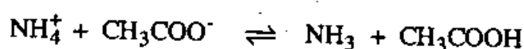
$$BH^+ + A^- + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- + B + HA$$

Vì rằng trong bất cứ dung dịch nào cũng luôn luôn có cân bằng các ion H_3O^+ và OH^- với các phân tử nước :



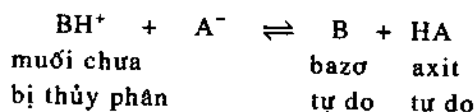
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

nên có thể loại trừ cân bằng đó ra khỏi phản ứng thủy phân của muối của axit yếu và bazơ yếu. Ví dụ đối với muối NH_4CH_3COO ta có :



$$NH_4^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons NH_3 + CH_3COOH$$

Trong trường hợp chung ta có :



$$\underset{\text{muối chưa bị thủy phân}}{BH^+ + A^-} \rightleftharpoons \underset{\text{bazơ tự do}}{B} + \underset{\text{axit tự do}}{HA}$$

Hằng số thủy phân là :

$$K_{tp} = \frac{C_B.C_{HA}}{C_{BH^+}.C_{A^-}} = \frac{K_N}{K_{HA}.K_B}$$

Nếu nồng độ chung của muối là *Cmol/l* và α_{tp} là độ thủy phân thì : $C_B = C_{HA} = \alpha_{tp}C$ và nồng độ của muối không thủy phân là :

$$C_{BH^+} = C_{A^-} = (1-\alpha_{tp})C$$

Do đó :

$$K_{tp} = \frac{\alpha_{tp}^2}{1-\alpha_{tp}}$$

Nếu độ thủy phân α_{tp} rất bé so với 1 thì :

$$\alpha_{tp} \sim \sqrt{K_{tp}} = \sqrt{\frac{K_N}{K_{HA}.K_B}}$$

Ở đây ta thấy độ thủy phân của muối của axit yếu và bazơ yếu không phụ thuộc vào nồng độ như trường hợp của hai muối vừa được xét ở trên đây :

Nồng độ của H_3O^+ ở trong dung dịch có chứa axit HA được tính theo hệ thức :

$$C_{H_3O^+} = K_{HA}\frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

Thay giá trị của C_{HA} và C_{A^-} vào hệ thức ta được :

$$C_{H_3O^+} = K_{HA}\frac{\alpha_{tp}.C}{(1-\alpha_{tp})C} = K_{HA}\frac{\alpha_{tp}}{1-\alpha_{tp}}$$

Nếu bỏ qua giá trị rất bé của α_{tp} so với đơn vị ở trong mẫu số thì :

$$C_{H_3O^+} = K_{HA}\,\alpha_{tp} = K_{HA}\sqrt{\frac{K_N}{K_{HA}.K_B}}$$

$$C_{H_3O^+} = \sqrt{\frac{K_N.K_{HA}}{K_B}}$$

hoặc :

$$pH = \frac{1}{2}pK_N + \frac{1}{2}pK_{HA} - \frac{1}{2}pK_B$$

Nếu các hằng số ion hóa của axit yếu và bazơ yếu gần bằng nhau ví dụ như trường hợp của CH_3COOH và NH_3 thì pH của dung dịch muối của chúng gần bằng $\frac{1}{2}pK_N$, nghĩa là gần bằng 7.

Tóm lại khi một muối bị thủy phân, luôn luôn có cân bằng sau đây :

Muối chưa bị thủy phân + nước $\rightleftharpoons$ axit tự do + bazơ tự do.

Làm biến đổi nồng độ của các sản phẩm thủy phân, cân bằng có thể chuyển dịch theo chiều này hoặc chiều kia. Ví dụ khi thêm axit tự do hay bazơ tự do, phản ứng thủy phân sẽ giảm xuống. Ngược lại bằng cách nào đó loại bỏ axit tự do hay bazơ tự do ra khỏi dung dịch, sự thủy phân tăng lên. Khi đun nóng quá trình thủy phân cũng tăng lên vì ngược với phản ứng trung hòa quá trình thủy phân thu nhiệt. Trên thực tế muốn tăng cường phản ứng thủy phân của một muối, người ta thường pha loãng và đun nóng dung dịch.

Phản ứng trung hòa

Sự khác nhau giữa axit mạnh và axit yếu không những thể hiện ở sự thủy phân muối của axit yếu mà còn thể hiện ở phản ứng trung hòa axit nữa. Để thấy rõ điều đó chúng ta làm hai thí nghiệm sau đây :

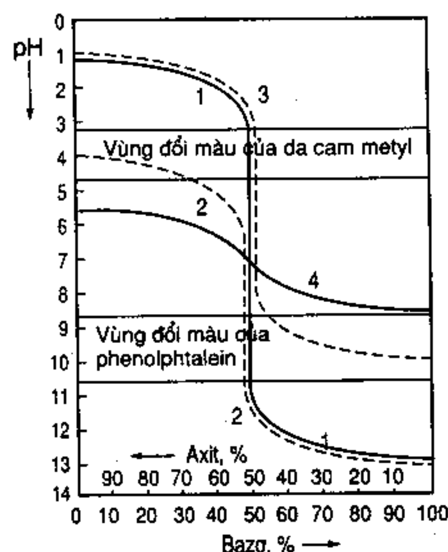
Thí nghiệm thứ nhất. Lấy một số cốc, đổ vào mỗi cốc 50*ml* dung dịch HCl 1 N và từ buret nhỏ xuống những lượng chính xác và khác nhau của dung dịch NaOH 1N (bảng 41). Sau đó thêm nước vào mỗi cốc cho đến thể tích 1*l* và xác định pH (có thể tính pH khi coi rằng 50*ml* dung dịch HCl 1N chứa 0,050 mol ion H_3O^+ và 1*ml* dung dịch NaOH chứa 0,001*mol* ion OH^-). Dưới đây là các giá trị pH của dung dịch biến đổi theo lượng dung dịch NaOH cho thêm.

Bảng 41

Trung hòa axit bằng bazơ

Thí nghiệm 1 Axit mạnh + bazơ mạnh		Thí nghiệm 2 Axit yếu + bazơ mạnh	
Số *ml* dung dịch NaOH	pH	Số *ml* dung dịch NaOH	pH
45,0	2,3	10	4,14
49,0	3,0	15	4,38
49,5	3,3	20	4,57
49,9	4,0	25	4,73
49,95	4,3	30	4,92
50,0	**7,0**	35	5,11
50,05	9,7	40	5,35
50,1	10,0	45	5,70
50,5	10,7	**50**	**8,72**
51,0	11,0	50,05	9,7
55,0	11,7	50,1	10,0
		50,5	10,7

Qua bảng 41 ta thấy *ở điểm tương đương* (50,0*ml*) nghĩa là lượng bazơ cho thêm tương đương với lượng axit có mặt, dung dịch là trung tính (pH = 7,0). Điểm tương đương có thể xác định được khi dùng chất chỉ thị thích hợp. Việc làm này được gọi là *chuẩn độ axit-bazơ*. (Đây là một kĩ thuật rất quan trọng trong hóa học phân tích). Đường cong biểu diễn sự biến đổi của pH theo lượng dung dịch NaOH cho thêm gọi là *đường cong chuẩn độ*. Ở gần điểm tương đương (trước và sau điểm đó) pH biến đổi đột ngột, đường cong chuẩn độ (hình 95 đường 1) trở nên thẳng đứng. Khi lượng NaOH cho thêm chênh lệch nhau 2*ml* từ 49*ml* đến 51*ml*, pH của dung dịch biến đổi khoảng 8 đơn vị hay nói cách khác nồng độ của H_3O^+ biến đổi khoảng 100 triệu lần. Cho nên trong trường hợp này tất cả các chất chỉ thị axit-bazơ có khoảng pH đổi màu nằm giữa 4 và 10 đều có thể dùng để xác định điểm tương đương. Trên thực tế khi chuẩn độ HCl bằng NaOH người ta dùng da cam metyl hoặc phenolphtalein làm chất chỉ thị.



Hình 95-Đường cong chuẩn độ axit-bazơ
1. Axit mạnh + bazơ mạnh
2. Axit yếu + bazơ mạnh
3. Axit mạnh + bazơ yếu
4. Axit yếu + bazơ yếu

Thí nghiệm thứ hai. Làm lại thí nghiệm tương tự như thí nghiệm thứ nhất nhưng thay dung dịch HCl bằng 50*ml* dung dịch CH_3COOH 1N. Các giá trị pH tính được theo cách giống như trong thí nghiệm thứ nhất sẽ khác nhiều so với giá trị thực nghiệm (xem bảng 41). Khi cho thêm dung dịch NaOH đến trước điểm tương đương, pH biến đổi rất ít, đường cong hơi đi xuống (hình 95, đường 2). Những dung dịch đã được trung hòa một phần như vậy có chứa axit yếu (CH_3COOH) và muối của nó ($NaCH_3COO$). Nhưng sau điểm tương đương pH biến đổi đột ngột, đường cong chuẩn độ trở nên thẳng đứng (hình 95, đường 2). Trong trường hợp này, trong các dung dịch chỉ có bazơ mạnh dư (NaOH) và muối được ion hóa ($NaCH_3COO$),. Ở điểm tương đương (50,0*ml*), dung dịch không trung tính mà có pH nằm ở trong vùng bazơ vì muối bị thủy phân.

Khi trung hòa một axit yếu bằng một bazơ mạnh, pH của điểm tương đương (dung dịch của muối và không còn axit tự do) có thể tính theo phương trình của muối thủy phân :

$$pH = \frac{1}{2}pK_N + \frac{1}{2}pK_{HA} + \frac{1}{2}\lg C$$

Trong thí nghiệm này : $pK_{HA} = 4,75$ và $C = 0,050$ nên
$pH = 8,72$

Để xác định điểm tương đương đó, chất chỉ thị thích hợp là phenolphtalein vì nó có khoảng pH đổi màu ứng với pH = 8,72.

Muốn tính pH của dung dịch ở trước điểm tương đương ta cần kể đến axit yếu tự do ở trạng thái cân bằng với anion của nó. Bởi vậy trong thí nghiệm này ta dùng hệ thức:

$$C_{H_3O^+} = K_{HA}\frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}$$

nghĩa là :

$$pH = -\lg C_{H_3O^+} = \lg C_{CH_3COO^-} - \lg K_{HA} - \lg C_{CH_3COOH}$$

Muối $NaCH_3COO$ phân li hoàn toàn nên C_{CH_3COOH} bằng nồng độ chung của axit. Vì 1*ml* dung dịch NaOH 1N chứa 10^{-3} đương lượng gam NaOH nên dung dịch sau khi cho thêm 10*ml* NaOH 1N sẽ có nồng độ của axetat và axit tự do là :

$$C_{CH_3COO^-} = 1.10^{-2} \text{ và } C_{CH_3COOH} = 4.10^{-2}$$

Do đó dung dịch có pH là :

$$pH = \lg 1.10^{-2} - \lg 1{,}8.10^{-5} - \lg 4.10^{-2} = 4{,}14$$

Bằng cách như vậy ta tính được tất cả các giá trị pH khác (xem bảng 41).

Chúng ta cũng thu được kết quả tương tự như vậy khi chuẩn độ một axit mạnh bằng bazơ yếu (hình 95, đường 3). Trong trường hợp này, đường cong chuẩn độ trùng với đường cong chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh ở trong vùng axit và khác với đường đó ở trong vùng bazơ.

Khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ yếu, pH biến đổi rất ít (hình 95, đường 4). Bởi vậy người ta không xác định được rõ rệt điểm tương đương và phản ứng đó không thể dùng để chuẩn độ được.

CHƯƠNG X

HÓA HỌC VÀ DÒNG ĐIỆN

Phản ứng oxi hóa - khử

Mọi phản ứng hóa học được phân ra làm hai loại : loại thứ nhất bao gồm những phản ứng hóa học trong đó các nguyên tố ở trong chất phản ứng không biến đổi số oxi hóa. Đó là những *phản ứng trao đổi*, một số phản ứng phân hủy, kết hợp và tạo phức.

Ví dụ: $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Đối với những phản ứng thuộc loại thứ nhất này, việc lập phương trình của phản ứng không có gì là khó khăn.

Loại thứ hai bao gồm các phản ứng hóa học, trong đó các nguyên tố tham gia vào phản ứng có biến đổi số oxi hóa của chúng. Đó là những *phản ứng oxi hóa - khử*.

Ví dụ : $2Mg + O_2 = 2MgO$

$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$$

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

$$2KMnO_4 + 16HCl = 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

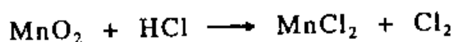
Khác với loại phản ứng trao đổi, trong các phản ứng oxi hóa - khử có sự chuyển một phần hoặc hoàn toàn electron từ nguyên tố này sang nguyên tố khác. Chất có nguyên tố thu electron (giảm số oxi hóa) được gọi là *chất oxi hóa* và chất có nguyên tố mất electron (tăng số oxi hóa) được gọi là chất *khử*. Trong các phản ứng oxi hóa - khử đã được lấy làm ví dụ ở trên đây, chất oxi hóa là : O_2, Fe_2O_3, $KMnO_4$, và chất khử là Mg, Al, HCl... Quá trình làm tăng số oxi hóa của một nguyên tố ở trong một chất nào gọi là *quá trình oxi hóa chất đó* và quá trình làm giảm số oxi hóa gọi là *quá trình khử*.

Những *chất oxi hóa điển hình* là những đơn chất mà nguyên tử của chúng có độ điện âm lớn như các nguyên tố nhóm VIIA và nhóm VIA, ví dụ như clo, oxi, lưu huỳnh ; những hợp chất chứa nguyên tố có số oxi hóa cao như HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, PbO_2 v.v... Những chất *khử điển hình* là những đơn chất mà nguyên tử của chúng có độ điện âm bé nhất như các kim loại kiềm và kiềm thổ, những anion đơn như I^- , S^{2-},

những anion chứa nguyên tố có số oxi hóa trung gian như $\overset{+4}{S}O_3^{2-}$, $\overset{+3}{N}O_2^-$ những cation đơn có số oxi hóa thấp như Sn^{2+}, Fe^{2+} và một số chất ở nhiệt độ cao như C, H_2, CO, Al.

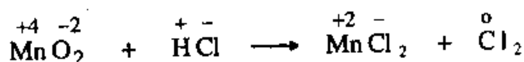
Muốn lập nhanh và đúng phương trình của các phản ứng oxi hóa - khử ta cần phải làm theo các bước sau đây :

a) Biết công thức của chất phản ứng và sản phẩm phản ứng để viết sơ đồ của phản ứng. Ví dụ như khi cho mangan đioxit (MnO_2) tác dụng với axit clohiđric (HCl) tạo nên khí clo (Cl_2) và muối mangan clorua ($MnCl_2$), sơ đồ của phản ứng là :



$$MnO_2 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2$$

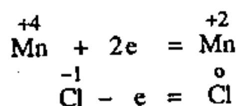
b) Xác định chất oxi hóa và chất khử. Muốn vậy cần xác định số oxi hóa của tất cả các nguyên tố trong phản ứng để biết nguyên tố nào biến đổi số oxi hóa :



$$\overset{+4}{Mn}\overset{-2}{O_2} + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} \longrightarrow \overset{+2}{Mn}\overset{-}{Cl_2} + \overset{o}{Cl_2}$$

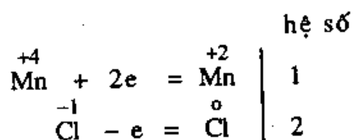
ở đây hai nguyên tố biến đổi số oxi hóa là Mn (từ +4 đến +2) và Cl (từ -1 đến 0). Do đó MnO_2 là chất oxi hóa và HCl là chất khử.

c) Tính số electron mà mỗi phân tử của chất oxi hóa thu và mỗi phân tử của chất khử mất :



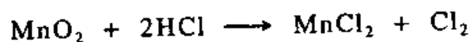
$$\overset{+4}{Mn} + 2e = \overset{+2}{Mn}$$
$$\overset{-1}{Cl} - e = \overset{o}{Cl}$$

d) Tìm các hệ số chính của phương trình phản ứng, nghĩa là các hệ số của chất oxi hóa và của chất khử. Tất nhiên tổng số electron chất khử mất phải bằng tổng số electron mà chất oxi hóa thu. Tổng số electron tối thiểu ở trong phản ứng này là 2 nên hệ số chính là 1 và 2 :



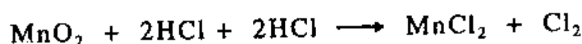
	hệ số
$\overset{+4}{Mn} + 2e = \overset{+2}{Mn}$	1
$\overset{-1}{Cl} - e = \overset{o}{Cl}$	2

nghĩa là 1 phân tử MnO_2 thu electron của 2 phân tử HCl :



$$MnO_2 + 2HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2$$

e) Kiểm tra số nguyên tử của mỗi nguyên tố (trừ H và O) ở trong các chất của phản ứng. Trong phản ứng này, nhận thấy ở vế bên trái chỉ có 2 nguyên tử Cl mà ở vế bên phải có 4 nguyên tử Cl. Như vậy nghĩa là ở vế bên trái còn thiếu 2 phân tử HCl :



$$MnO_2 + 2HCl + 2HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2$$

Cần chú ý : trong các phản ứng oxi hóa - khử, ngoài chất oxi hóa và chất khử, tham gia vào phản ứng còn có thêm môi trường. *Môi trường của phản ứng* có thể là nước hoặc axit hoặc chất kiềm. Trong trường hợp này, môi trường là HCl, nghĩa là 2 phân tử HCl làm nhiệm vụ của chất khử và 2 phân tử HCl khác làm nhiệm vụ của môi trường. Phản ứng được viết là :



$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2$$

g) Kiểm tra số nguyên tử H. Ở đây nhận thấy ở vế bên trái có 4 nguyên tử H mà vế bên phải không có nguyên tử H nào cả. Như vậy ở vế bên phải thiếu 4 nguyên tử H. Từ đó suy ra rằng ngoài hai sản phẩm phản ứng là $MnCl_2$ và Cl_2 còn có các phân tử H_2O nữa. Phản ứng được viết là :



$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

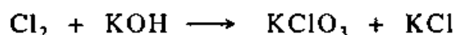
h) Sau cùng kiểm tra số nguyên tử O ở hai vế, nếu chúng bằng nhau thì phương trình phản ứng đã lập đúng và mũi tên trong sơ đồ phản ứng được thay bằng dấu bằng. Ở đây số nguyên tử O ở hai vế đều bằng 2, nghĩa là ta có phương trình :



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

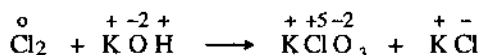
Một ví dụ khác là phản ứng của khí clo và dung dịch kali hiđroxit tạo nên kali clorat và kali clorua.

a) Biết công thức của các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng ta biểu diễn phản ứng đó bằng sơ đồ :



$$Cl_2 + KOH \longrightarrow KClO_3 + KCl$$

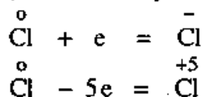
b) Xác định chất oxi hóa và chất khử thông qua việc xác định số oxi hóa của các nguyên tố :



$$\overset{o}{Cl_2} + \overset{+}{K}\overset{-2}{O}\overset{+}{H} \longrightarrow \overset{+}{K}\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3} + \overset{+}{K}\overset{-}{Cl}$$

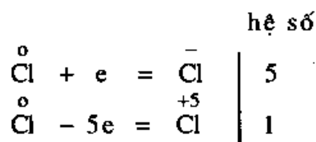
Ở đây chỉ có một nguyên tố biến đổi số oxi hóa là clo, trong khi một số nguyên tử giảm số oxi hóa (từ 0 đến - 1) thì đồng thời có nguyên tử tăng số oxi hóa (từ 0 đến +5). Như vậy phân tử Cl_2 vừa là chất khử vừa là chất oxi hóa và phản ứng được gọi là phản ứng *tự khử tự oxi hóa*.

c) Tính số electron được trao chuyển :



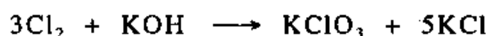
$$\overset{o}{Cl} + e = \overset{-}{Cl}$$
$$\overset{o}{Cl} - 5e = \overset{+5}{Cl}$$

d) Tìm các hệ số chính của phản ứng :



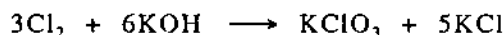
	hệ số
$\overset{o}{Cl} + e = \overset{-}{Cl}$	5
$\overset{o}{Cl} - 5e = \overset{+5}{Cl}$	1

Phản ứng được viết là :



$$3Cl_2 + KOH \longrightarrow KClO_3 + 5KCl$$

e) Kiểm tra số nguyên tử của mỗi nguyên tố (trừ H và O). Ở đây vế bên trái có 1 nguyên tử K và ở bên phải có 6 nguyên tử K. Như vậy nghĩa là ở vế bên trái phải có 6 phân tử KOH :



$$3Cl_2 + 6KOH \longrightarrow KClO_3 + 5KCl$$

g) Kiểm tra số nguyên tử H ở hai vế, tìm được số phân tử H_2O là sản phẩm của phản ứng :



$$3Cl_2 + 6KOH \longrightarrow KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

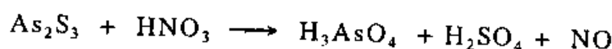
h) Sau cùng kiểm tra số nguyên tử O ta thấy phương trình phản ứng đã được lập đúng :



$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

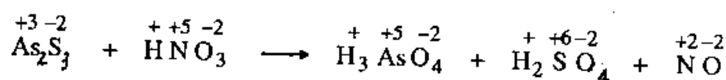
Có những phản ứng oxi hóa - khử phức tạp hơn, trong đó có nhiều nguyên tố biến đổi số oxi hóa. Ví dụ như phản ứng xảy ra giữa As_2S_3 và HNO_3. Phương trình của những phản ứng đó cũng được lập tương tự.

a) Viết sơ đồ của phản ứng khi biết công thức của chất phản ứng và sản phẩm phản ứng :



$$As_2S_3 + HNO_3 \longrightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

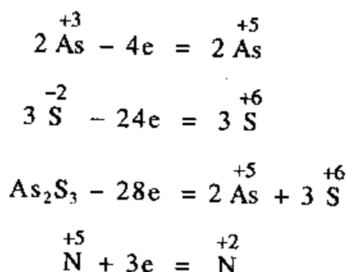
b) Xác định chất oxi hóa và chất khử thông qua việc xác định số oxi hóa của các nguyên tố :



$$\overset{+3}{As_2}\overset{-2}{S_3} + \overset{+}{H}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3} \longrightarrow \overset{+}{H_3}\overset{+5}{As}\overset{-2}{O_4} + \overset{+}{H_2}\overset{+6}{S}\overset{-2}{O_4} + \overset{+2}{N}\overset{-2}{O}$$

Các nguyên tố có số oxi hóa tăng là As (từ +3 đến +5) và S (từ -2 đến +6) và nguyên tố có oxi hóa giảm là N (từ +5 đến +2). Như vậy As_2S_3 là chất khử và HNO_3 là chất oxi hóa.

c) Tính số electron mà một phân tử chất khử mất và một phân tử chất oxi hóa thu:



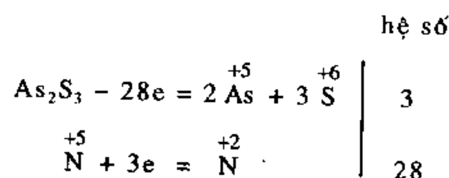
$$2\overset{+3}{As} - 4e = 2\overset{+5}{As}$$

$$3\overset{-2}{S} - 24e = 3\overset{+6}{S}$$

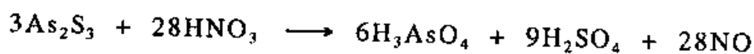
$$As_2S_3 - 28e = 2\overset{+5}{As} + 3\overset{+6}{S}$$

$$\overset{+5}{N} + 3e = \overset{+2}{N}$$

d) Tìm các hệ số chính :

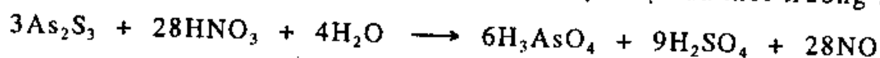


	hệ số
$As_2S_3 - 28e = 2\overset{+5}{As} + 3\overset{+6}{S}$	3
$\overset{+5}{N} + 3e = \overset{+2}{N}$	28



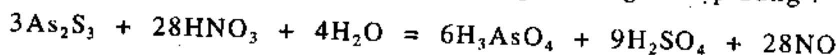
$$3As_2S_3 + 28HNO_3 \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

e) Kiểm tra số nguyên tử H ta thấy 4 phân tử H_2O làm nhiệm vụ của môi trường :



$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

g) Kiểm tra số nguyên tử O ta thấy phương trình của phản ứng đã lập đúng :



$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

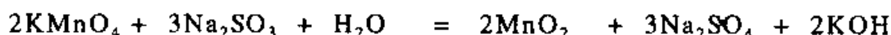
Qua các ví dụ trên đây ta cũng thấy trong các phản ứng oxi hóa - khử, thường có sự tham gia của môi trường. Tùy thuộc vào môi trường, khả năng phản ứng của một chất có thể biến đổi.

Ví dụ. Kali pemanganat là chất oxi hóa mạnh, tùy thuộc vào môi trường nó có thể oxi hóa cho các sản phẩm khác nhau. Trong môi trường axit mạnh, nó oxi hóa đến ion Mn^{2+} ; trong môi trường trung tính hoặc axit yếu hoặc kiềm yếu đến MnO_2 và trong môi trường kiềm mạnh, đến ion MnO_4^{2-}.

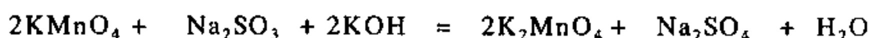
Ví dụ như khi phản ứng với Na_2SO_3 :



$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$



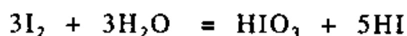
$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$



$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Sự phụ thuộc của hoạt tính oxi hóa của ion MnO_4^- vào môi trường được giải thích là ion hiđro xâm nhập vào ion MnO_4^- làm suy yếu liên kết giữa Mn và O do đó làm cho chất khử tác dụng được dễ dàng với MnO_4^-. Trong môi trường trung tính, sự biến dạng của anion MnO_4^- kém hơn nhiều vì tác dụng cực hóa của phân tử H_2O yếu hơn so với ion hiđro. Ngược lại ion hiđroxyl làm cho liên kết Mn-O hơi bền thêm :

Trong một số trường hợp, môi trường có thể làm biến đổi chiều của quá trình phản ứng. Ví dụ như phản ứng :



$$3I_2 + 3H_2O = HIO_3 + 5HI$$

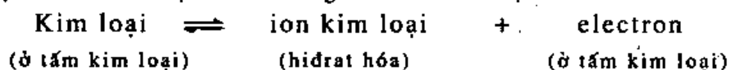
trong môi trường kiềm xảy ra theo chiều thuận, còn trong môi trường axit, theo chiều nghịch.

Trong phản ứng oxi hóa - khử, *đương lượng của chất oxi hóa hay chất khử được tính bằng tỉ số của khối lượng phân tử của chất oxi hóa hay chất khử và số electron mà mỗi phân tử thu hay mất.* Ví dụ như trong phản ứng giữa MnO_2 và HCl, đương lượng của MnO_2 bằng $\frac{1}{2}$ khối lượng phân tử của nó và đương lượng của HCl bằng khối lượng phân tử của HCl.

Một đặc điểm quan trọng của phản ứng oxi hóa - khử là có thể xảy ra ở trong pin điện và khi điện phân.

Pin điện

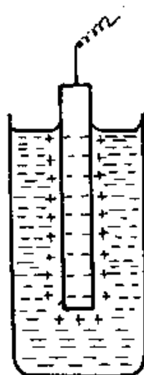
Điện cực. Khi nhúng một tấm kim loại vào nước, dưới tác dụng của các lưỡng cực nước, từ bề mặt kim loại tiếp xúc với nước các ion kim loại được chuyển vào nước. Việc chuyển đó gây nên bởi xu hướng của hệ muốn đạt đến trạng thái hỗn loạn nhất. Tấm kim loại vì thế trở nên có dư electron và tích điện âm. Các ion kim loại ở trong nước bị tấm kim loại tích điện âm đó hút trở lại và một cân bằng động được thiết lập nhanh chóng, nghĩa là tốc độ chuyển ion dương từ tấm kim loại vào nước bằng tốc độ chuyển ion dương từ nước trở lại tấm kim loại. Cân bằng đó có thể được biểu diễn như sau :



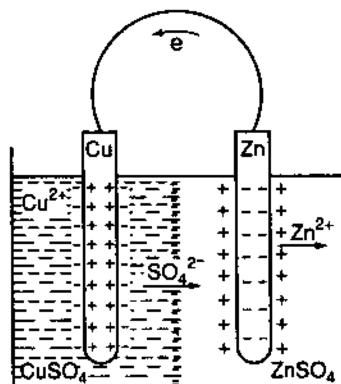
Kim loại ⇌ ion kim loại + electron
(ở tấm kim loại) (hiđrat hóa) (ở tấm kim loại)

Do lực hút tĩnh điện, các ion kim loại trong dung dịch được sắp xếp ở lớp nước tiếp xúc với tấm kim loại và một *lớp điện kép* được tạo thành. Một phần của lớp điện kép đó là ở trên mặt của tấm kim loại và một phần nữa là ở trong lớp dung dịch bao quanh tấm kim loại (hình 96). Giữa kim loại và dung dịch bao quanh kim loại sinh ra một hiệu thế cân bằng gọi là *thế kim loại.*

Khả năng chuyển ion từ kim loại vào nước phụ thuộc vào năng lượng mạng lưới tinh thể của kim loại và năng lượng hiđrat hóa của ion kim loại. Khả năng đó của các kim loại là khác nhau nên mỗi kim loại có một thế riêng. Ví dụ như thế của kẽm về giá trị lớn hơn thế của đồng.



Hình 96 - Lớp điện kép



Hình 97 - Pin kẽm - đồng

Nếu chúng ta không nhúng tấm kim loại vào nước mà nhúng vào dung dịch một muối của kim loại đó, cân bằng trên đây sẽ chuyển dịch, nghĩa là thế của nó bị biến đổi. Hệ gồm một tấm kim loại nhúng trong dung dịch một muối của kim loại đó được gọi là *điện cực* và hiệu thế cân bằng sinh ra giữa mặt kim loại và lớp dung dịch bao quanh kim loại được gọi là *thế điện cực*.

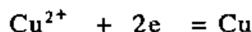
Pin điện. Nếu lấy hai điện cực ví dụ như điện cực Zn và điện cực Cu đặt sát nhau và ngăn cách với nhau bằng một màng xốp (hình 97). Màng xốp này không để cho các dung dịch ở hai điện cực trộn lẫn với nhau và chỉ để cho những lượng ion dư chuyển từ điện cực này sang điện cực kia. Hệ gồm hai điện cực kim loại ghép với nhau bằng cách như vậy gọi là *pin điện*. Khi nối hai điện cực đó với nhau bằng một dây dẫn, có một dòng điện chạy từ điện cực Cu sang điện cực Zn, nghĩa là có sự chuyển dời của electron từ tấm Zn sang tấm Cu. Trong pin điện này Cu là điện cực dương và Zn là điện cực âm.

Quan sát các điện cực, nhận thấy ở điện cực âm nồng độ của ion Zn^{2+} trong dung dịch tăng lên, nghĩa là kẽm tan thêm :



$$Zn - 2e = Zn^{2+}$$

và ở điện cực dương, nồng độ của ion Cu^{2+} ở trong dung dịch giảm xuống, nghĩa là đồng kết tủa ở trên điện cực :

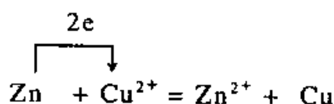


$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

Đồng thời các ion SO_4^{2-} dư ở điện cực dương và ion Zn^{2+} dư ở điện cực âm sẽ di chuyển qua màng xốp.

Như vậy rõ ràng ở trong pin đã xảy ra phản ứng oxi hóa-khử, Zn chuyển electron qua dây dẫn cho Cu biến thành ion Zn^{2+} là chất khử, còn ion Cu^{2+} đến tấm Cu nhận

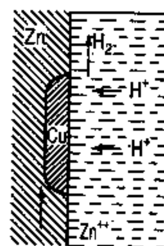
electron biến thành kim loại là chất oxi hóa :



$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

và chính nhờ phản ứng này mà pin có điện. Nguyên nhân sinh ra dòng điện là sự chênh lệch thế giữa các điện cực Zn và Cu.

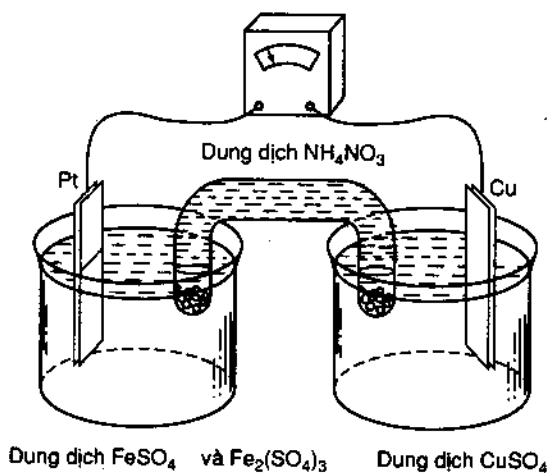
Nếu ta nhúng trực tiếp tấm Zn vào dung dịch của muối đồng, electron sẽ được chuyển thẳng từ Zn sang ion Cu^{2+} tiếp xúc với tấm Zn cho nên ở trên tấm kẽm xuất hiện những kết tủa màu đỏ của đồng kim loại, nghĩa là ở đây cũng xảy ra phản ứng oxi hóa - khử vừa xét ở trên. Điều đó cho phép hiểu được tại sao một tấm Zn sau khi đã nhúng vào dung dịch muối Cu^{2+}, nếu cho tác dụng với axit thì phản ứng xảy ra mãnh liệt hơn nhiều so với Zn tinh khiết. Sở dĩ có hiện tượng như vậy là vì sau khi được nhúng vào dung dịch của muối đồng, ở trên tấm Zn có những nguyên tử Cu bám vào. Khi nhúng tấm kẽm đó vào axit, giữa Zn và Cu đã tạo nên vô số pin điện rất bé. Lấy một cặp điện đó (hình 98) mà khảo sát, ta thấy electron được chuyển từ Zn sang Cu và ion H^+ ở trong dung dịch axit đến lấy electron ở Cu biến thành khí hiđro bay lên. Ở đây hiđro không sinh ra ở điện cực Zn cho nên không bao phủ Zn và ngăn cách Zn tác dụng tiếp tục với axit như trong trường hợp kẽm tinh khiết.



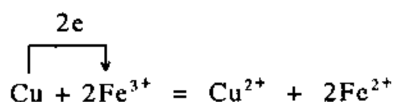
Hình 98-Sơ đồ tác dụng của cặp điện

Trên đây chúng ta đã xét pin trong đó các điện cực kim loại đều bị biến đổi khi pin hoạt động. Ví dụ như trong pin kẽm - đồng, kẽm tan và đồng kết tủa.

Cũng có những pin trong đó điện cực có thể không bị biến đổi nghĩa là trơ khi pin hoạt động. Ví dụ như pin được trình bày ở hình 99. Điện cực ở bên trái là một bản bằng Pt nhúng trong dung dịch của hỗn hợp các ion Fe^{3+} và Fe^{2+}. Bên phải là một điện cực đồng (một tấm Cu nhúng trong dung dịch muối đồng). Cầu nối giữa hai điện cực là một ống thủy tinh hình chữ U để ngược đựng dung dịch của một chất điện li, thường là NH_4NO_3, hai đầu ống có nút bằng bông thủy tinh. Cầu nối này tương đương với màng xốp ở trong pin Zn - Cu đã xét ở trên. Nối hai điện cực với nhau qua một ampe kế, nhận thấy có một dòng điện chạy qua dây dẫn từ Cu sang Pt. Khi pin hoạt động, tấm Cu bị tan ra còn tấm Pt vẫn trơ, nghĩa là trong pin đã xảy ra phản ứng :



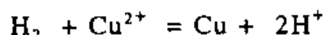
Hình 99 - Pin với điện cực trơ



$$Cu + 2Fe^{3+} = Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$$ (2e)

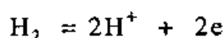
ở đây ion Fe^{3+} lấy electron được chuyển từ Cu sang Pt biến thành ion Fe^{2+}.

Một loại điện cực thứ ba được gọi là "điện cực khí". Một ví dụ điển hình là *điện cực hidro*. Pin điện gồm một điện cực hidro và một điện cực đồng được trình bày trên hình 100. Phản ứng xảy ra trong pin là :



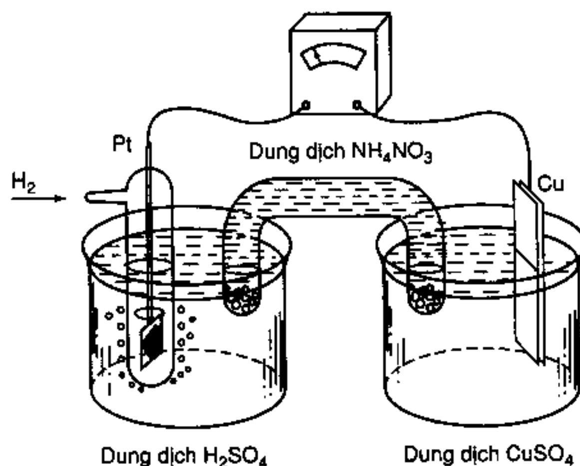
$$H_2 + Cu^{2+} = Cu + 2H^+$$

Điện cực hidro gồm có một tấm Pt nhúng trong dung dịch axit, bề mặt của tấm đó được bão hòa bằng khí hidro ở áp suất 1*atm*. Ở trên bề mặt của điện cực, các phân tử H_2 có thể chuyển thành proton theo nửa phản ứng :



$$H_2 = 2H^+ + 2e$$

Tùy theo chiều của phản ứng xảy ra ở trong pin, quá trình ngược lại có thể xảy ra ở điện cực hidro. Ở đây tấm platin vẫn trơ, chỉ làm nhiệm vụ chuyển electron từ hidro đến đồng. Để tăng tốc độ của phản ứng oxi hóa-khử, người ta làm tăng bề mặt của điện cực khí bằng cách phủ một lớp muội platin lên tấm platin.



Hình 100 - Pin với điện cực hidro

Sức điện động của pin. Trở lại pin kẽm - đồng, khi ta nối hai điện cực với một von kế, qua các thí nghiệm nhận thấy ở một nhiệt độ nhất định, sức điện động của pin tỉ lệ với nồng độ của ion kẽm và đồng. Nếu nhiệt độ đó là 25°*C* và nồng độ của Zn^{2+} bằng nồng độ của Cu^{2+} , von kế sẽ chỉ 1,1*V*. Đây chính là độ chênh lệch giữa hai thế của điện cực Zn và điện cực Cu.

Nếu thay điện cực đồng trong pin đó bằng điện cực bạc (một tấm Ag nhúng trong dung dịch $AgNO_3$), qua các thí nghiệm cũng nhận thấy sức điện động của pin kẽm - bạc phụ thuộc vào nồng độ của Zn^{2+} và Ag^+ ở một nhiệt độ nhất định. Nếu nhiệt độ đó là 25°*C* và nồng độ của Zn^{2+} bằng nồng độ của Ag^+ sức điện động của pin sẽ là 1,56*V* . Đây cũng là độ chênh lệch giữa hai thế của điện cực Zn và điện cực Ag.

Như vậy sức điện động của pin là một đại lượng đặc trưng cho bản chất và nồng độ của các chất tham gia vào phản ứng oxi hóa - khử ở trong pin. Cho nên để dễ so sánh các pin khác nhau, người ta dùng đại lượng sức điện động đo được trong các điều kiện chuẩn về nồng độ và nhiệt độ. Những điều kiện đó là nồng độ 1*mol ion/l* của các ion ở trong dung dịch, áp suất 1*atm* của chất khí và nhiệt độ 25°*C*. Sức điện động đo được trong các điều kiện ấy được gọi là *sức điện động chuẩn* E°. Nói chung sức điện động của pin là hiệu của các thế điện cực.

Thế điện cực chuẩn. Người ta không thể xác định được giá trị tuyệt đối của mỗi một thế điện cực chuẩn vì trong bất kì một pin điện nào cũng đều xảy ra hai nửa phản ứng ở hai điện cực và sức điện động của pin bằng hiệu của hai thế điện cực. Bởi vậy người ta cần dùng giá trị tương đối của thế điện cực với quy ước rằng *thế điện cực chuẩn của điện cực hiđro* (áp suất của khí H_2 bằng 1*atm* và nồng độ C_{H^+} = 1*mol/l*) *bằng số không.*

Muốn xác định thế tương đối của một điện cực nào đó, người ta ghép điện cực đó với điện cực hiđro chuẩn thành một pin điện. Sức điện động của pin đọc được trên von kế chính là thế tương đối của điện cực đó và thực tế được coi như là thế tuyệt đối của điện cực. Người ta quy ước rằng điện cực chuyển electron cho điện cực hiđro là *điện cực âm* đối với điện cực hiđro (điện cực dương) và *thế của điện cực đó mang dấu* – điện cực nhận electron từ điện cực hiđro sang là *điện cực dương và thế của điện cực đó mang dấu* + (trường hợp này điện cực hiđro là điện cực âm).

Ví dụ : Trong pin kẽm - hiđro, điện cực Zn là điện cực âm và có thế điện cực âm còn trong pin đồng - hiđro, điện cực Cu là điện cực dương và có thế điện cực dương v.v...

Dưới đây là *thế điện cực chuẩn* (C_{ion} = 1 *mol/l*) đối với điện cực hiđro chuẩn (bảng 42). Cần chú ý rằng thế điện cực chuẩn còn gọi là thế oxi hóa - khử chuẩn.

Bảng 42

Các thế điện cực chuẩn E^0_{298} ở trong dung dịch nước

Phản ứng điện cực (1)			E^0_{298}, *V* (2)
Dạng oxi hóa		*Dạng khử*	
Li^+	+ *e*	= Li	- 3,01
Rb^+	+ *e*	= Rb	- 2,98
K^+	+ *e*	= K	- 2,92
Ba^{2+}	+ 2*e*	= Ba	- 2,90
Ca^{2+}	+ 2*e*	= Ca	- 2,87
Na^+	+ *e*	= Na	- 2,71
Ac^{3+}	+ 3*e*	= Ac	- 2,60
La^{3+}	+ 3*e*	= La	- 2,52
Ce^{3+}	+ 3*e*	= Ce	- 2,48
Mg^{2+}	+ 2*e*	= Mg	- 2,36
Yb^{3+}	+ 3*e*	= Yb	- 2,27
Sc^{3+}	+ 3*e*	= Sc	- 2,08
Th^{4+}	+ 4*e*	= Th	- 1,90
Be^{2+}	+ 2*e*	= Be	- 1,85

(1)	(2)
$Al^{3+} + 3e = Al$	- 1,66
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	- 1,22
$Te + 2e = Te^{2-}$	- 1,14
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	- 0,93
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	- 0,83
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0,76
$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$	- 0,61
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	- 0,58
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e = 2H_2SO_3$	- 0,57
$S + 2e = S^{2-}$	- 0,51
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	- 0,44
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	- 0,41
$Tl^+ + e = Tl$	- 0,34
$Co^{2+} + 2e = Co$	- 0,28
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	- 0,25
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	- 0,14
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	- 0,13
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	- 0,13
$MnO_2 + 2H_2O + 2e = Mn(OH)_2 + 2OH^-$	- 0,05
$HgI_4^{2-} + 2e = Hg + 4I^-$	−0,04
$H^+ + e = \frac{1}{2}H_2$	**0,00**
$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	0,01
$AgBr + e = Ag + Br^-$	0,07
$S_{\text{tà phương}} + 2H^+ + 2e = H_2S$	0,14
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0,15
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0,15
$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,22
$PbO_2 + H_2O + 2e = PbO + 2OH^-$	0,25
$ClO_3^- + H_2O + 2e = ClO_2^- + 2OH^-$	0,33

(1)	(2)
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,34
$ClO_4^- + H_2O + 2e = ClO_3^- + 2OH^-$	0,36
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O$	0,36
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,40
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e = S + 3H_2O$	0,45
$Cu^+ + e = Cu$	0,52
$I_2 + 2e = 2I^-$	0,54
$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	0,54
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	0,59
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	0,61
$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	0,66
$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,68
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77
$Ag^+ + e = Ag$	0,80
$2Hg^{2+} + 2e = [Hg_2]^{2+}$	0,92
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0,96
$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	1,00
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,07
$IO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1,19
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+}\ 2H_2O$	1,23
$O_3 (k) + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1,24
$TI^{3+} + 2e = TI^+$	1,25
$2HNO_2 + 4H^+ + 4e = N_2O (k) + 3H_2O$	1,29
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,36
$Au^{3+} + 3e = Au$	1,42
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51

(1)			(2)
$BrO_3^- + 6H^+$	$+ 5e$	$= \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	1,52
$O + H_2O$	$+ 2e$	$= 2OH^-$	1,59
$HClO + H^+$	$+ e$	$= H_2O + \frac{1}{2}Cl_2$	1,63
$MnO_4^- + 4H^+$	$+ 3e$	$= MnO_2 + 2H_2O$	1,70
Au^+	$+ e$	$= Au$	1,70
$H_2O_2 + 2H^+$	$+ 2e$	$= 2H_2O$	1,78
$XeO_3 + 6H^+$	$+ 6e$	$= Xe + 3H_2O$	1,8
Co^{3+}	$+ e$	$= Co^{2+}$	1,81
$O_3 + 2H^+$	$+ 2e$	$= O_2 + H_2O$	2,07
F_2	$+ 2e$	$= 2F^-$	2,86
$H_4XeO_6 + 2H^+$	$+ 2e$	$= XeO_3 + 3H_2O$	3,00
$F_2 + 2H^+$	$+ 2e$	$= 2HF$	3,06

Ý nghĩa của thế điện cực chuẩn. Qua bảng ta thấy thế điện cực chuẩn càng âm, *dạng khử* của nó là chất khử càng mạnh và *dạng oxi hóa* là chất oxi hóa càng yếu ; thế điện cực chuẩn càng dương, *dạng oxi hóa* của nó là chất oxi hóa càng mạnh và *dạng khử* là chất khử càng yếu. Trong bảng người ta sắp xếp các thế điện cực theo chiều tăng dần khả năng oxi hóa của dạng oxi hóa và chiều giảm dần khả năng khử của dạng khử. Những nguyên tố có thế điện cực chuẩn bé là có tính khử mạnh và những nguyên tố có thế điện cực chuẩn lớn là có tính oxi hóa mạnh.

– Dựa vào thế điện cực chuẩn, có thể xác định dễ dàng sức điện động chuẩn của pin tạo nên bởi hai điện cực bất kì :

Sức điện động của pin = thế của điện cực dương – thế của điện cực âm.

Ví dụ 1. Sức điện động chuẩn của pin kẽm – hiđro :

$$E^o = E^o_{H_2} - E^o_{Zn} = 0,00 - (-0,76) = 0,76V$$

Ví dụ 2. Sức điện động chuẩn của pin đồng – hiđro :

$$E^o = E^o_{Cu} - E^o_{H_2} = 0,34 - 0,00 = 0,34V$$

Ví dụ 3. Sức điện động chuẩn của pin kẽm – đồng là :

$$E^o = E^o_{Cu} - E^o_{Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,1V$$

Ví dụ 4. Sức điện động chuẩn của pin magie - kẽm là :

$$E^o = E^o_{Zn} - E^o_{Mg} = -0{,}76 - (-2{,}36) = 1{,}6V$$

Dựa vào sức điện động của pin người ta có thể xác định trực tiếp biến thiên năng lượng Gip của phản ứng oxi hóa–khử. Đây là một trong những phương pháp nhạy bén nhất để xác định năng lượng Gip của phản ứng vì sức điện động của pin điện có thể đo được với độ chính xác cao. Thật vậy sức điện động của pin liên quan tới năng lượng Gip của phản ứng bởi hệ thức :

$$\Delta G = -nFE$$

và ở các điều kiện chuẩn :

$$\Delta G^o = -nFE^o$$

E^o và E là sức điện động (bằng *V*) của pin ở điều kiện chuẩn và ở điều kiện khác với điều kiện chuẩn, F là hằng số Faraday bằng 96500 culông/đương lượng gam, ΔG^o và ΔG là biến thiên năng lượng Gip (tính bằng J) ở điều kiện chuẩn và ở điều kiện bất kì, n là số electron tối thiểu được trao chuyển trong phản ứng oxi hóa–khử.

Như vậy phản ứng trong pin sẽ tự phát xảy ra khi $\Delta G < 0$, nghĩa là khi $E > 0$. Cho nên dựa vào thế điện cực chuẩn người ta dự đoán được chiều của phản ứng oxi hóa–khử xảy ra trong dung dịch nước. Sau đây là một số ví dụ :

Ví dụ 1. Chúng ta xét xem thiếc kim loại có thể tan trong dung dịch axit mạnh có nồng độ 1N(C_{H^+} = 1*mol/l*) hay không ?

Qua bảng các thế điện cực chuẩn, ta thấy ở nhiệt độ thường :

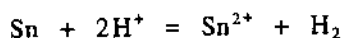
Nửa phản ứng : $Sn^{2+} + 2e = Sn$ có thế điện cực chuẩn $E^o = -0{,}14V$

Và nửa phản ứng : $H^+ + e = \frac{1}{2}H_2$ có thế điện cực chuẩn $E^o = 0{,}00V$

Như vậy trong pin thiếc-hiđro, điện cực hiđro là điện cực dương và điện cực thiếc là điện cực âm, nghĩa là Sn chuyển electron sang điện cực hiđro và pin có sức điện động:

$$E^o = 0{,}00 - (-0{,}14) = 0{,}14V$$

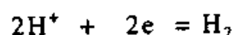
Sức điện động của pin có giá trị dương ($E > 0$ hay $\Delta G < 0$) cho thấy phản ứng :



$$Sn + 2H^+ = Sn^{2+} + H_2$$

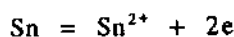
xảy ra một cách tự phát, nghĩa là thiếc kim loại có thể tan trong axit có nồng độ 1N.

Khi ghép hai điện cực với nhau, ở điện cực có thế lớn, nửa phản ứng xảy ra theo chiều thuận (cùng chiều với phản ứng điện cực ghi trong bảng 40) và ở điện cực có thế bé, nửa phản ứng xảy ra theo chiều nghịch. Trong trường hợp pin thiếc-hiđro ta có :



$$2H^+ + 2e = H_2$$

và :



$$Sn = Sn^{2+} + 2e$$

Qua ví dụ này rút ra một kết luận chung : *những kim loại có thế điện cực chuẩn* $E^o < 0$ *có thể tan trong dung dịch axit giải phóng hiđro.*

Ví dụ 2. Crom kim loại có thể đẩy được sắt ra khỏi dung dịch của muối sắt(III) hay không ?

Qua bảng các thế điện cực chuẩn ta thấy :

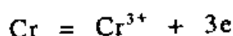
Nửa phản ứng : $Cr^{3+} + 3e = Cr$ có thế điện cực chuẩn $E^o = -0,74V$

Và nửa phản ứng : $Fe^{3+} + 3e = Fe$ có thế điện cực $E^o = -0,04V$

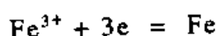
Vì rằng : $E^o_{Fe/Fe^{3+}} > E^o_{Cr/Cr^{3+}}$

$$-0,04V > -0,74V$$

nên nửa phản ứng thứ hai xảy ra theo chiều thuận và nửa phản ứng thứ nhất xảy ra theo chiều nghịch :

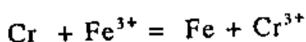


$$Cr = Cr^{3+} + 3e$$



$$Fe^{3+} + 3e = Fe$$

hay phản ứng :



$$Cr + Fe^{3+} = Fe + Cr^{3+}$$

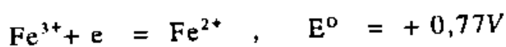
xảy ra, nghĩa là crom kim loại tan ra và sắt kim loại được kết tủa vì phản ứng đó có :

$$E^o = -0,04 - (-0,74) = 0,70\ V$$

Ở đây rút ra một kết luận chung nữa : *Kim loại có thế điện cực chuẩn bé đẩy được kim loại có thế điện cực chuẩn lớn hơn ra khỏi dung dịch muối của nó.*

Ví dụ 3: Trong các muối kali halogenua (kí hiệu là KX), muối nào sẽ tác dụng với $FeCl_3$?

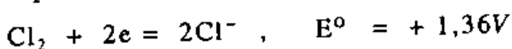
Qua bảng các thế điện cực chuẩn, ta thấy :



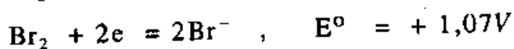
$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}, \quad E^o = +0,77V$$



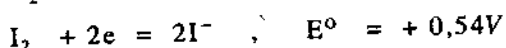
$$F_2 + 2e = 2F^-, \quad E^o = +2,86V$$



$$Cl_2 + 2e = 2Cl^-, \quad E^o = +1,36V$$

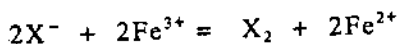


$$Br_2 + 2e = 2Br^-, \quad E^o = +1,07V$$



$$I_2 + 2e = 2I^-, \quad E^o = +0,54V$$

Phản ứng giữa KX và $FeCl_3$ nếu có xảy ra thì theo phương trình ion sau đây :



$$2X^- + 2Fe^{3+} = X_2 + 2Fe^{2+}$$

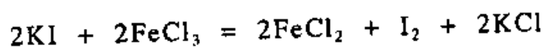
Trong trường hợp KX là KF , thì $E^o = 0,77 - 2,86 = -2,09\ V$

Trong trường hợp KX là KCl , thì $E^o = 0,77 - 1,36 = -0,59\ V$

Trong trường hợp KX là KBr , thì $E^o = 0,77 - 1,07 = -0,30\ V$

Trong trường hợp KX là KI , thì $E^o = 0,77 - 0,54 = 0,23\ V$

Vậy chỉ có KI có thể khử được $FeCl_3$ theo phản ứng :

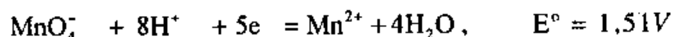


$$2KI + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$

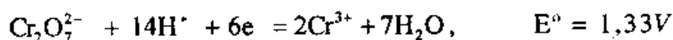
Vì phản ứng đó có $E^o > 0$ nghĩa là $\Delta G^o < 0$.

Ví dụ 4 : Dung dịch axit bromhiđric (HBr) có thể khử được dung dịch pemanganat (MnO_4^-) và dung dịch đicromat ($Cr_2O_7^{2-}$) hay không ?

Qua bảng các thế điện cực chuẩn ta thấy :



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O, \quad E^o = 1,51V$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O, \quad E^o = 1,33V$$



$$Br_2 + 2e = 2Br^-, \quad E^o = 1,07V$$

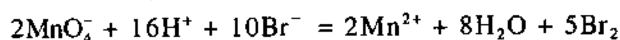
Vì rằng :

$$E^o_{Mn^{2+}/MnO_4^-} > E^o_{2Br^-/Br_2}, \text{ nghĩa là } 1,51V > 1,07V$$

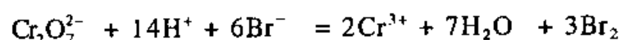
và :

$$E^o_{2Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}} > E^o_{2Br^-/Br_2}, \text{ nghĩa là } 1,33V > 1,07V$$

Lập luận như trên, ta thấy dung dịch axit bromhiđric có thể khử được dung dịch pemanganat và dung dịch đicromat theo các phản ứng sau đây :



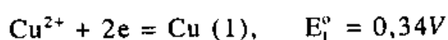
$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Br^- = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Br_2$$



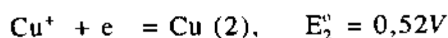
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Br^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3Br_2$$

– Dựa vào các thế điện cực chuẩn, có thể tính thế điện cực của những nửa phản ứng khác có liên quan.

Ví dụ 1. Biết thế điện cực chuẩn của các nửa phản ứng :



$$Cu^{2+} + 2e = Cu \ (1), \quad E_1^o = 0,34V$$



$$Cu^+ + e = Cu \ (2), \quad E_2^o = 0,52V$$

có thể tính thế điện cực chuẩn của nửa phản ứng :



$$Cu^{2+} + e = Cu^+ \ (3), \quad E_3^o \ ?$$

Áp dụng hệ thức : $\Delta G^o = -nFE^o$, ta tính ΔG^o của các nửa phản ứng (1) và (2) :

$$\Delta G_1^o = -nFE_1^o = -2 \times F \times 0,34 = -0,68F$$

$$\Delta G_2^o = -nFE_2^o = -F \times 0,52 = -0,52F$$

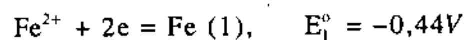
Nửa phản ứng (3) là hiệu của nửa phản ứng (1) và nửa phản ứng (2) nên :

$$\Delta G_3^o = -nFE_3^o = \Delta G_1^o - \Delta G_2^o = -0,68F + 0,52F = -0,16F$$

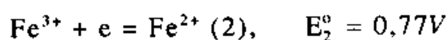
Nửa phản ứng (3) có n = 1 và thế điện cực chuẩn là :

$$E_3^o = 0,16V$$

Ví dụ 2. Biết thế điện cực chuẩn của các nửa phản ứng :



$$Fe^{2+} + 2e = Fe \ (1), \quad E_1^o = -0,44V$$



$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \ (2), \quad E_2^o = 0,77V$$

Tính thế điện cực chuẩn của nửa phản ứng :



$$Fe^{3+} + 3e = Fe \quad (3) \quad , \quad E_3^o \ ?$$

Tính tương tự như trên ta được :

$$\Delta G_1^o = -2 \times F(-0,44V) = 0,88\ F$$

$$\Delta G_2^o = -F \times 0,77 = -0,77F$$

Mà nửa phản ứng (3) là tổng của hai nửa phản ứng (1) và (2) nên ta có :

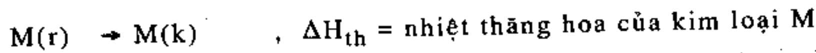
$$\Delta G_3^o = -3 \times F \times E_3^o = \Delta G_1^o + \Delta G_2^o = (0,88-0,77)F = 0,11F$$

Vậy :

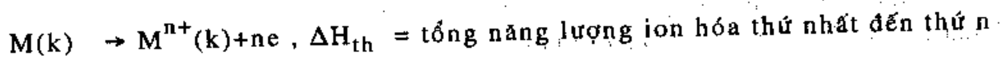
$$E_3^o \approx -0,04V$$

Những yếu tố quyết định thế điện cực của cặp oxi hóa-khử

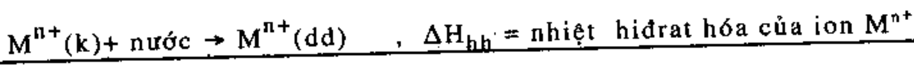
Thế của một điện cực gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch chứa ion của kim loại đó phụ thuộc vào biến thiên năng lượng Gip của quá trình biến hóa một mol kim loại thành một mol ion ở trong dung dịch nước. Để tính toán năng lượng đó, người ta chia quá trình ra làm ba giai đoạn :



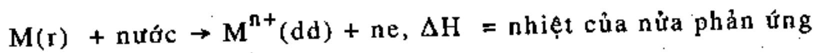
$M(r) \rightarrow M(k)$, ΔH_{th} = nhiệt thăng hoa của kim loại M



$M(k) \rightarrow M^{n+}(k) + ne$, ΔH_{th} = tổng năng lượng ion hóa thứ nhất đến thứ n



$M^{n+}(k)$+ nước $\rightarrow M^{n+}(dd)$, ΔH_{hh} = nhiệt hiđrat hóa của ion M^{n+}

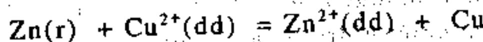


$M(r)$ + nước $\rightarrow M^{n+}(dd) + ne$, ΔH = nhiệt của nửa phản ứng

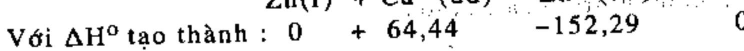
Áp dụng vào điện cực Zn và điện cực Cu :

	ΔH^o (*KJ/mol*)		ΔH^o (*KJ/mol*)
$Zn(r) \rightarrow Zn(k)$	130,54	$Cu(r) \rightarrow Cu(k)$	341,00
$Zn(k) \rightarrow Zn^{2+}(k) + 2e$	2651,40	$Cu(k) \rightarrow Cu^{2+}(k) + 2e$	2713,7
$Zn^{2+}(k)$ + nước $\rightarrow Zn^{2+}(dd)$	−2934,24	$Cu^{2+}(k)$ + nước $\rightarrow Cu^{2+}(dd)$	−2990,30
$Zn(r)$+ nước $\rightarrow Zn^{2+}(dd) + 2e$	−152,29	$Cu(r)$ + nước $\rightarrow Cu^{2+}(dd) + 2e$	64,44

Phản ứng trong pin kẽm đồng :



$$Zn(r) + Cu^{2+}(dd) = Zn^{2+}(dd) + Cu$$



Với ΔH^o tạo thành : 0 + 64,44 −152,29 0

sẽ có : $\Delta H^o = -152,29 - 64,44 = -216,73$ *kJ/mol*

Biến thiên entropi ΔS của phản ứng này ở trong dung dịch là không đáng kể, có thể bỏ qua được. Bởi vậy biến thiên năng lượng Gip của phản ứng gần bằng biến thiên entanpi của phản ứng :

$$\Delta G^o = \Delta H^o = -216,73\ kJ/mol$$

Mà $\Delta G^o = -nFE^o$

Vậy : $E^o = -\dfrac{\Delta G^o}{nF}$

$$E^\circ = \frac{216730}{2 \times 96500} = 1{,}12\ V$$

Giá trị của E° tính được từ lí thuyết gần phù hợp với giá trị thực nghiệm :

$$E^\circ = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{Zn^{2+}/Zn} = +\,0{,}34 - (-\,0{,}76)$$

$$E^\circ = 1{,}1\ V$$

Như vậy nhiệt thăng hoa của kim loại, năng lượng ion hóa của nguyên tử và nhiệt hiđrat hóa của ion là những yếu tố quyết định thế điện cực của kim loại.

Tuy nhiên những giá trị thế điện cực tính toán được bằng lí thuyết thường hơi khác với những giá trị đã ghi trong bảng thế điện cực. Sở dĩ như vậy là vì khi tính toán người ta chỉ chú ý đến biến thiên entanpi của các quá trình biến đổi mà bỏ qua biến thiên entropi. Mặt khác những giá trị về entanpi hiđrat hóa của ion thường khác với nhau nhiều vì chúng không thể thu được từ thực nghiệm mà được tính toán gần đúng dựa vào những giả thiết lí thuyết. Ví dụ như nhiệt hiđrat hóa của ion Li^+ được các tác giả cho những giá trị từ 120 đến 136 *kJ/mol* .

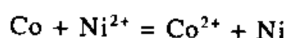
Dưới đây là những giá trị lí thuyết và những giá trị ghi trong bảng của thế điện cực chuẩn của nhóm kim loại kiềm và nhóm halogen.

Cặp	E°, *V*		Cặp	E°, *V*	
	Tính được	Trong bảng		Tính được	Trong bảng
Li^+/Li	- 2,89	- 3,01	F_2/F^-	3,05	2,86
Na^+/Na	- 2,72	- 2,71	Cl_2/Cl^-	1,21	1,36
K^+/K	- 2,08	- 2,92	Br_2/Br^-	1,10	1,07
Rb^+/Rb	- 2,85	- 2,98	I_2/I^-	0,58	0,54
Cs^+/Cs	- 2,57	- 2,91			

Thế điện cực của nhóm halogen phụ thuộc vào năng lượng liên kết của phân tử, ái lực electron của nguyên tử và nhiệt hiđrat hóa của ion.

Phương trình Necstơ

Trên đây chúng ta chỉ mới nói đến các pin hoạt động trong điều kiện chuẩn về nồng độ. Sức điện động chuẩn E° của pin chỉ nói lên khả năng của các chất phản ứng ở điều kiện chuẩn biến thành sản phẩm phản ứng cũng ở điều kiện chuẩn. Ví dụ như đối với phản ứng :

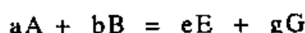


$$Co + Ni^{2+} = Co^{2+} + Ni$$

Sức điện động chuẩn E° = 0,03*V* cho ta biết rằng nếu nồng độ của các ion Ni^{2+} và Co^{2+} đều bằng 1*mol/l* thì coban kim loại tan ra và niken kết tủa. Nhưng thực nghiệm cho thấy rằng nếu nồng độ của Ni^{2+} là 0,01*mol/l* và nồng độ của Co^{2+} là 1*mol/l* thì phản ứng lại xảy ra theo chiều ngược lại.

Như vậy khi dự đoán chiều của một phản ứng tự phát ở các nồng độ của chất khác với nồng độ chuẩn, cần phải biết sức điện động của pin phụ thuộc như thế nào vào nồng độ của các chất.

Đối với một phản ứng có dạng tổng quát :



$$aA + bB = eE + gG$$

Nếu xảy ra trong dung dịch loãng, ta có hệ thức :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln \frac{C_E^e . C_G^g}{C_A^a . C_B^b}$$

trong đó ΔG là biến thiên của năng lượng Gip của phản ứng ở điều kiện bất kì, ΔG^o là biến thiên của năng lượng Gip ở điều kiện chuẩn, C_A, C_B, C_E và C_G là nồng độ của các chất A, B, C và G tương ứng.

Mặt khác ta có :

$$\Delta G = -nFE$$

Do đó có thể suy ra :

$$nFE = nFE^o - RT\ln \frac{C_E^e . C_G^g}{C_A^a . C_B^b}$$

Ở nhiệt độ thường ta có :

$$E = E^o - \frac{0{,}059}{n}\lg \frac{C_E^e . C_G^g}{C_A^a . C_B^b}$$

trong đó :

$$\frac{2{,}303RT}{F} = \frac{2{,}303 \times 8{,}314 \times 298}{96500} = 0{,}059, \qquad E^o \text{ và } E$$

là sức điện động của pin ở điều kiện chuẩn và điều kiện khác với điều kiện chuẩn. Đây là *phương trình Necstơ* (W.Nernst, 1864 - 1941, giáo sư hóa lí người Đức, giải thưởng Nobel về hóa học năm 1920), phương trình này cũng đã được rút ra từ thực nghiệm. Phương trình cho thấy sự phụ thuộc của sức điện động của pin và thế của điện cực vào nồng độ các chất.

– Áp dụng phương trình Necstơ vào ví dụ đang xét trên đây :



$$Co + Ni^{2+} = Co^{2+} + Ni \ , \quad E^o = 0{,}03V$$

ta có :

$$E = 0{,}03 - \frac{0{,}059}{2}\lg \frac{C_{Co^{2+}}}{C_{Ni^{2+}}}$$

Ở đây không viết các nồng độ của Co và Ni kim loại vì chúng là hằng số. Như vậy phương trình Necstơ cho thấy sức điện động của pin coban-niken phụ thuộc vào tỉ số nồng độ của ion Co^{2+} và Ni^{2+}.

$$C_{Ni^{2+}} = 1\ mol/l \text{ và } C_{Co^{2+}} = 0{,}1\ mol/l$$

ta có :

$$E = 0{,}03 - \frac{0{,}059}{2}\lg 0{,}1 = 0{,}03 + 0{,}03 = 0{,}06V$$

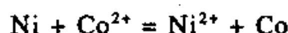
Vậy khi giảm nồng độ của ion Co^{2+}, khuynh hướng xảy ra phản ứng trên càng tăng lên so với trong điều kiện chuẩn.

Khi $C_{Ni^{2+}} = 0{,}01\ mol/l$ và $C_{Co^{2+}} = 1\ mol/l$, ta có :

$$E = 0{,}03 - \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{1}{0{,}01} = 0{,}03 - 0{,}06$$

$$E = -0{,}03V$$

Giá trị âm của E cho thấy phản ứng trên tự phát xảy ra theo chiều ngược lại :

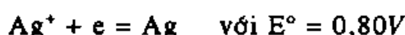


$$Ni + Co^{2+} = Ni^{2+} + Co$$

Qua ví dụ trên đây ta thấy với bảng thế điện cực chuẩn và phương trình Necstơ, chúng ta có thể dự đoán được chiều xảy ra tự phát của một phản ứng ở bất kì nồng độ nào của các chất ở trong phản ứng đó.

– Áp dụng phương trình Necstơ vào nửa phản ứng của các điện cực, có thể tính được thế của các điện cực không ở điều kiện chuẩn.

Ví dụ 1. Đối với nửa phản ứng ở điều kiện chuẩn :



$$Ag^+ + e = Ag \quad \text{với } E^o = 0{,}80V$$

phương trình Necstơ có dạng :

$$E = E^o - 0{,}059\lg\frac{1}{C_{Ag^+}}$$ (nồng độ của bạc kim loại được lấy bằng đơn vị).

hay :

$$E = 0{,}80 + 0{,}059\ \lg C_{Ag^+}$$

Điện cực bạc gồm thanh bạc nhúng trong dung dịch $AgNO_3$ 0,1M có thế là :

$$E = 0{,}80 + 0{,}059\ \lg 0{,}1 = 0{,}74V$$

Điện cực bạc gồm thanh bạc nhúng trong dung dịch $AgNO_3$ 0,001M có thế là :

$$E = 0{,}80 + 0{,}059\ \lg 0{,}001 = 0{,}62V$$

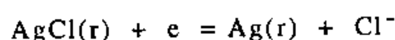
Nếu ghép hai điện cực bạc đó với nhau ta được pin có sức điện động :

$$E = 0{,}74 - 0{,}62 = 0{,}12V$$

Pin tạo nên bởi hai điện cực của cùng một kim loại nhưng với nồng độ khác nhau của ion kim loại đó được gọi là *pin nồng độ*. Trong pin nồng độ, electron theo dây dẫn chuyển từ điện cực có nồng độ bé của ion kim loại (điện cực âm) sang điện cực có nồng độ lớn của ion kim loại (điện cực dương).

Ví dụ 2. Tính thế của điện cực gồm thanh bạc nhúng trong huyền phù AgCl ($TT_{AgCl} = 1{,}8.10^{-10}$) có chứa dung dịch KCl 1M.

Áp dụng phương trình Necstơ vào nửa phản ứng :



$$AgCl(r) + e = Ag(r) + Cl^-$$

ta có :

$$E = 0{,}80 + 0{,}059 \lg C_{Ag^+}$$

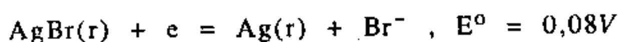
Vì $C_{Cl^-} = 1\ mol/l$ nên $C_{Ag^+} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}\ mol/l$

và :

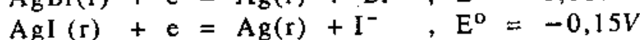
$$E = 0{,}80 + 0{,}059 \lg (1{,}8 \cdot 10^{-10}) = 0{,}80 + 0{,}059(-10+0{,}25)$$

Vậy : $E = 0{,}22V$

Tính toán một cách tương tự, thế của các nửa phản ứng sau đây ở điều kiện chuẩn là :

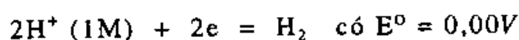


$$AgBr(r) + e = Ag(r) + Br^- \quad , E^o = 0{,}08V$$



$$AgI\ (r) + e = Ag(r) + I^- \quad , E^o = -0{,}15V$$

Ví dụ 3. Đối với điện cực hidro ở điều kiện chuẩn, nửa phản ứng :



$$2H^+\ (1M) + 2e = H_2 \quad \text{có } E^o = 0{,}00V$$

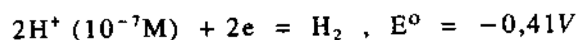
Nếu giữ nguyên áp suất của khí H_2 là 1*atm*, thế của điện cực hidro sẽ biến đổi phụ thuộc vào pH của dung dịch tuân theo phương trình Necstơ

$$E = 0{,}00 + 0{,}059 \lg C_{H^+}$$

hay :

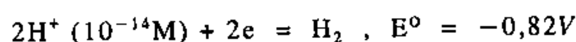
$$E = -0{,}059\ pH$$

Trong môi trường trung tính :



$$2H^+\ (10^{-7}M) + 2e = H_2 \ , \ E^o = -0{,}41V$$

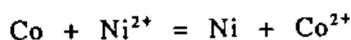
Trong môi trường kiềm ($C_{OH^-} = 1M$) :



$$2H^+\ (10^{-14}M) + 2e = H_2 \ , \ E^o = -0{,}82V$$

Từ phương trình Necstơ chúng ta cũng tìm thấy mối liên quan giữa sức điện động của pin và hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử.

Trở lại pin coban-niken với sức điện động chuẩn là $0{,}03V$. Phản ứng oxi hóa-khử xảy ra ở trong pin là :



$$Co + Ni^{2+} = Ni + Co^{2+}$$

Áp dụng phương trình Necstơ vào trường hợp này ta có :

$$E = 0{,}03 - \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{C_{Co^{2+}}}{C_{Ni^{2+}}}$$

Khi phản ứng trên đây được thực hiện, nồng độ của ion Ni^{2+} giảm xuống và nồng độ của ion Co^{2+} tăng lên, nghĩa là tỉ số $\frac{C_{Co^{2+}}}{C_{Ni^{2+}}}$ tăng lên, do đó sức điện động của pin giảm xuống và đến một lúc sức điện động của pin sẽ bằng số không. Tại lúc đó, pin hết điện và nồng độ của chất phản ứng cũng như nồng độ của sản phẩm phản ứng đều không đổi, nghĩa là phản ứng trên đã đạt đến trạng thái cân bằng.

Khi phản ứng oxi hóa - khử dạng tổng quát trên đây đạt đến trạng thái cân bằng, ta có :

$$E = 0 = E^o - \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{C_E^e . C_G^g}{C_A^a . C_B^b}$$

và : $\frac{C_E^e . C_G^g}{C_A^a . C_B^b} = K_C$, lúc đó C_A, C_B, C_E và C_G là nồng độ cân bằng của các chất A, B, E và G tương ứng.

Nên : $$E^o = \frac{0{,}059}{n} \lg K_C$$

Vậy : $$K_C = 10^{\frac{nE^o}{0{,}059}}$$

Nếu tính K_C từ ΔG^o ta sẽ có :

$$K_C = 10^{-\frac{\Delta G^o}{2{,}303RT}}$$

Sau đây là một vài ví dụ tính hằng số cân bằng K_C của phản ứng oxi hóa - khử dựa vào sức điện động chuẩn.

Ví dụ 1. Tính bằng số cân bằng K_C của phản ứng xảy ra trong pin kẽm-đồng :



$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Ta biết sức điện động chuẩn của pin là : 0,34 – (–0,76) = 1,1V. Hằng số cân bằng K_C là :

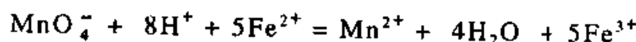
$$K_C = 10^{\frac{2x1{,}1}{0{,}059}}$$

Vậy :

$$K_C = 10^{37}$$

Như thế là phản ứng trên xảy ra hoàn toàn theo chiều thuận

Ví dụ 2. Tính hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử :



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

biết sức điện động chuẩn tính từ bảng các thế điện cực chuẩn là $E^o = 0{,}76V$

Ta có :

$$K_C = 10^{\frac{nE^o}{0{,}059}} = 10^{\frac{5x0{,}76}{0{,}059}}$$

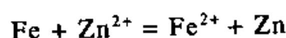
Vậy :

$$K_C = 10^{64}$$

Như thế là phản ứng trên thực tế xảy ra hoàn toàn theo chiều thuận.

Ví dụ 3. Tính nồng độ cân bằng của ion Fe^{2+} khi nhúng một thanh sắt vào dung dịch $ZnSO_4$ 1M.

Ta biết phản ứng có thể xảy ra ở đây là :



$$Fe + Zn^{2+} = Fe^{2+} + Zn$$

Sức điện động chuẩn của pin giả thiết đó là :

$$E^0 = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,76 - (-0,44) = -0,32V$$

Hằng số cân bằng của phản ứng là :

$$K_C = 10^{\frac{nE^0}{0,0059}} = 10^{\frac{0,32\times 2}{0,0059}}$$

$$K_C = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

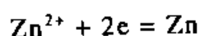
Nghĩa là khi :

$$C_{Zn^{2+}} = 1\ mol/l, \text{ thì } C_{Fe^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-11}\ mol/l$$

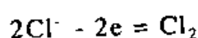
Như thế nghĩa là phản ứng thuận hầu như không xảy ra. Trên thực tế Zn đẩy được Fe ra khỏi dung dịch của ion Fe^{2+}, nghĩa là xảy ra phản ứng ngược lại với phản ứng đã giả thiết ở trên.

Sự điện phân

Khi nối điện cực kẽm với điện cực clo đều ở điều kiện chuẩn, pin clo-kẽm có sức điện động chuẩn E° = 2,12*V*. Ngược lại nếu dùng dòng điện một chiều có thế hiệu là 2,12*V* để đặt vào hai điện cực trơ (chẳng hạn như điện cực bằng than) nhúng trong dung dịch $ZnCl_2$, sẽ thấy ở điện cực được nối với cực âm của dòng điện xuất hiện kết tủa của kẽm kim loại và ở điện cực được nối với cực dương của dòng điện xuất hiện khí clo, nghĩa là ở các điện cực đó đã xảy ra các nửa phản ứng :

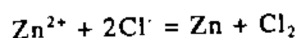


$$Zn^{2+} + 2e = Zn$$



$$2Cl^- - 2e = Cl_2$$

Phản ứng chung xảy ra là :



$$Zn^{2+} + 2Cl^- = Zn + Cl_2$$

Phản ứng oxi hóa - khử xảy ra dưới tác dụng của dòng điện một chiều như thế được gọi là *sự điện phân*.

Thế hiệu tối thiểu của dòng điện một chiều cần đặt vào các điện cực trơ để gây nên sự điện phân của một chất gọi là *thế hiệu phân giải*. Ví dụ thế hiệu phân giải của $ZnCl_2$, $CuCl_2$ trong dung dịch 1M là 2,12*V* và 1,02*V*, nghĩa là thế hiệu phân giải ít nhất bằng sức điện động của pin tương ứng. Cụ thể là thế phân giải của $ZnCl_2$ bằng :

$$E^\circ = E^0_{2Cl^-/Cl_2} - E^0_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$E^\circ = 1,36V - (-0,76V)$$

$$E^\circ = 2,12V$$

và thế phân giải của $CuCl_2$ bằng :

$$E^o = E^o_{2Cl^-/Cl_2} - E^o_{Cu^{2+}/Cu}$$

$$E^o = 1,36V - 0,34V$$

$$E^o = 1,02V$$

Qua các ví dụ trên đây ta thấy rằng thế phân giải của một chất điện li là bao gồm hai *thế phân giải* của cation và anion. Thế phân giải của một ion là thế hiệu tối thiểu cần mắc vào một điện cực để ion đó phóng điện. Đối với một số ion như Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Cl^-, Br^- và I^-, thế phân giải thực tế bằng thế điện cực của nguyên tố tương ứng. Nhưng thế phân giải của một số ion khác như Fe^{2+} và Ni^{2+}, về giá trị tuyệt đối rất lớn hơn thế điện cực tương ứng. Khi điện phân dung dịch muối của các ion đó người ta phải dùng dòng điện một chiều có thế hiệu cao hơn. Hiện tượng đó gọi là *sự quá thế* (kí hiệu là ΔE).

Hiện tượng quá thế có bản chất rất phức tạp và phụ thuộc vào nhiều yếu tố liên quan với đặc tính động học như vật liệu được dùng để làm điện cực, bề mặt của điện cực, trạng thái tập hợp của chất thoát ra ở điện cực, với mật độ dòng điện và với nhiệt độ.

Khi ở điện cực thoát ra kim loại, đại lượng quá thế thường rất bé, có thể bỏ qua được trừ những trường hợp như Fe ($\Delta E = 0,24V$) và Ni ($\Delta E = 0,23V$). Khi ở điện cực thoát ra các khí như H_2 và O_2, đại lượng quá thế là đáng kể, không thể bỏ qua được. Dưới đây là quá thế của hidro và oxi trên các điện cực khác nhau :

Điện cực	Quá thế của hiđro, V	Quá thế của oxi, V
Pt (muội)	0,03 - 0,04	0,3
Fe	0,1 - 0,02	0,3
Pt (nhẵn)	0,2 - 0,4	0,5
Ni	0,2 - 0,4	0,5
Hg	0,8 - 1,0	

Như vậy thế phân giải của chất điện li ở trong dung dịch được xác định bằng :

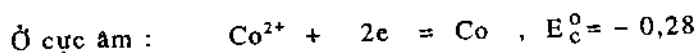
$$U = E^o_a - E^o_c + \Delta E_a + \Delta E_c$$

Trong đó U là thế phân giải, E là thế chuẩn của cực dương, E^o_c là thế chuẩn của cực âm (hiệu $E^o_a - E^o_c$ là sức điện động chuẩn của pin tương ứng), ΔE_a là quá thế của anion ở cực dương và ΔE_c là quá thế của cation ở cực âm.

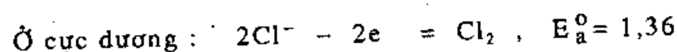
Khi điện phân dung dịch nước chứa một số loại cation và một số loại anion thì về nguyên tắc, *ở cực âm cation nào có thế điện cực lớn hơn sẽ bị khử trước và ở cực dương anion nào có thế điện cực bé hơn sẽ bị oxi hóa trước*. Tuy nhiên trên thực tế, nguyên tắc đó thường bị phá bởi hiện tượng quá thế. Bởi vậy khi điện phân dung dịch muối của kim loại ở trong nước, ở các điện cực trước tiên sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa - khử nào đòi hỏi thế phân giải bé nhất.

Để làm sáng tỏ điều này, chúng ta xét thế phân giải của tất cả những trường hợp có thể xảy ra khi điện phân. Ví dụ như sự điện phân dung dịch nước của $CoCl_2$ với các điện cực platin nhẵn :

Trường hợp thứ nhất : Chỉ $CoCl_2$ bị điện phân

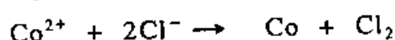


Ở cực âm : $Co^{2+} + 2e = Co$, $E^o_c = -0,28$



Ở cực dương : $2Cl^- - 2e = Cl_2$, $E^o_a = 1,36$

- Phản ứng điện phân :



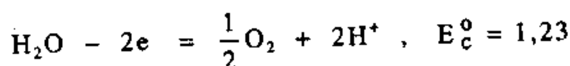
$$Co^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Co + Cl_2$$

Xảy ra ở thế phân giải :

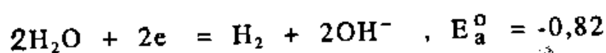
$$U = 1,36 - (-0,28) = 1,64V$$

Các trường hợp khác : Ngoài $CoCl_2$ ra, H_2O cũng bị điện phân.

Khi có nước tham gia vào quá trình điện phân, cần tính đến các thế điện cực :



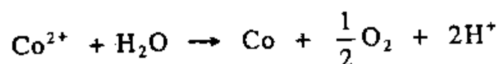
$$H_2O - 2e = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \ , \ E^o_c = 1,23$$



$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^- \ , \ E^o_a = -0,82$$

và các quá thế của oxi, hiđro trên điện cực Pt nhẵn là $\Delta E_a = 0,5$, $\Delta E_c = 0,4$ tương ứng.

- Phản ứng điện phân :

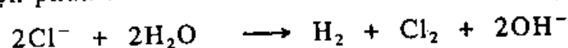


$$Co^{2+} + H_2O \longrightarrow Co + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$$

xảy ra ở thế phân giải :

$$U = 1,23 - (-0,28) + 0,5 = 2,01V$$

- Phản ứng điện phân :

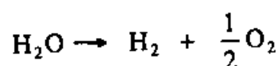


$$2Cl^- + 2H_2O \longrightarrow H_2 + Cl_2 + 2OH^-$$

xảy ra ở thế phân giải :

$$U = 1,36 - (-0,82) + 0,4 = 2,58V$$

- Phản ứng điện phân :

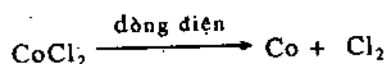


$$H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

xảy ra ở thế phân giải :

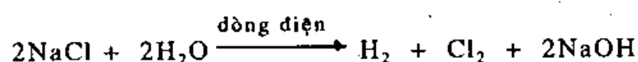
$$U = 1,23 - (-0,82) + 0,5 + 0,4 = 2,95V$$

Các kết quả thu được trên đây cho thấy trường hợp thứ nhất đòi hỏi thế phân giải bé nhất nên dễ xảy ra nhất và do đó sản phẩm của quá trình điện phân dung dịch $CoCl_2$ trong nước là kim loại coban và khí clo :

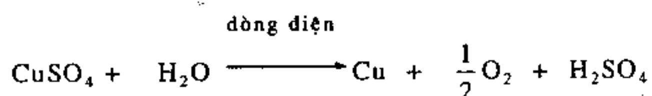


$$CoCl_2 \xrightarrow{\text{dòng điện}} Co + Cl_2$$

Tính toán tương tự như vậy, chúng ta giải thích được sự tạo thành những sản phẩm của quá trình điện phân dung dịch nước của các chất sau đây với điện cực trơ :

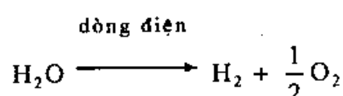


$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{dòng điện}} H_2 + Cl_2 + 2NaOH$$



$$CuSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{dòng điện}} Cu + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4$$

và sự phân hủy nước khi điện phân các dung dịch H_2SO_4, NaOH, Na_2SO_4...

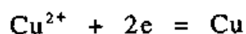


$$H_2O \xrightarrow{\text{dòng điện}} H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

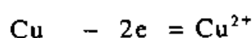
trong đó axit, chất kiềm và muối chỉ có vai trò làm tăng độ dẫn điện của dung dịch.

Khi điện phân một dung dịch có đồng thời cation của một số kim loại, ở cực âm cation nào có thế điện cực lớn hơn sẽ phóng điện trước. Ví dụ khi điện phân dung dịch gồm hai muối $ZnCl_2$ và $CuCl_2$ có nồng độ 1M, kim loại đồng kết tủa trước ở thế hiệu của dòng điện 1,02*V* rồi sau đó đến kim loại kẽm ở thế hiệu 2,12*V* . Dựa vào tính chất này người ta tách các kim loại ra khỏi nhau bằng phương pháp điện phân phân đoạn.

Khi điện phân dung dịch $CuSO_4$ nếu thay cực dương trơ (Pt hay than chì) bằng bản đồng thì sản phẩm của sự điện phân sẽ khác : đồng kim loại kết tủa ở cực âm, cực dương tan ra và nồng độ của $CuSO_4$ trong dung dịch không biến đổi :



$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

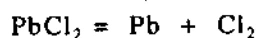


$$Cu - 2e = Cu^{2+}$$

Việc cực dương bằng đồng kim loại bị tan ra được giải thích là do tác dụng của đồng với oxi mới sinh (dạng nguyên tử) tạo nên CuO rồi CuO tan trong H_2SO_4 tạo thành $CuSO_4$.

Trong công nghiệp, người ta lợi dụng tính tan của cực dương khi điện phân để tinh chế các kim loại, nhất là đồng, và để mạ kim loại. Chẳng hạn muốn mạ một kim loại lên trên một vật nào đó người ta để vật đó ở cực âm rồi điện phân dung dịch muối của kim loại với cực dương được làm bằng kim loại đó.

Như chúng ta đã biết, các chất điện li ở trạng thái nóng chảy cũng bị điện phân. Trong các điều kiện của phòng thí nghiệm chúng ta có thể thực hiện dễ dàng việc điện phân chì clorua ($PbCl_2$) nóng chảy :



$$PbCl_2 = Pb + Cl_2$$

Nhiều kim loại được điều chế trong công nghiệp bằng phương pháp điện phân hợp chất nóng chảy của chúng như các kim loại kiềm, nhôm, magie.

Ngoài những ví dụ đã kể trên đây, nhiều chất khác cũng được điều chế trong công nghiệp bằng phương pháp điện phân. Để giải quyết những vấn đề thực tế có liên quan đến việc tận dụng điện năng khi điện phân cần phải biết đến định luật do nhà bác học Anh Farađây (M.Faraday, 1791 - 1867) đề ra và về sau được gọi là *định luật Farađây :*

"Khối lượng của chất được tạo nên khi điện phân tỉ lệ với đương lượng của chất đó và lượng điện đi qua chất điện li".

$$m = \frac{đl}{96500} Q$$

Ở đây m là khối lượng của chất được tạo nên, tính bằng *g*, đl là đương lượng gam của chất đó, Q là lượng điện tính bằng *c*.

Dung dịch keo và phương pháp điều chế

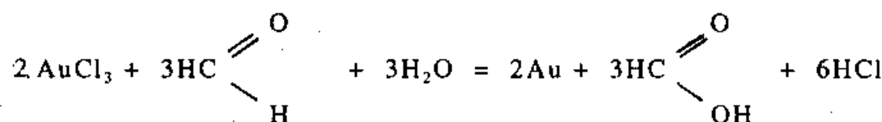
Dung dịch keo hay còn gọi là *sol* là một loại hệ phân tán trong đó các hạt phân tán có kích thước từ 1$m\mu$ đến 100 $m\mu$.

Có nhiều phương pháp điều chế dung dịch keo, phương pháp biến các hạt lớn thành các hạt bé hơn gọi là *phương pháp phân tán* và ngược lại là *phương pháp ngưng tụ,* nó làm cho các ion, các nguyên tử , các phân tử kết hợp lại thành hạt lớn hơn.

Phương pháp phân tán thường dùng là nghiền chất phân tán với dung môi bằng một cối xay đặc biệt gọi là *cối xay keo*. Phương pháp này cho phép chế được các hạt keo có kích thước vào cỡ 10$m\mu$. Trong các ngành công nghiệp dược phẩm, thực phẩm, người ta thường dùng các cối xay keo này.

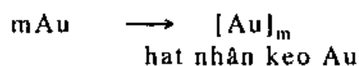
Phương pháp ngưng tụ thường dùng dựa vào các phản ứng hóa học ở trong nước tạo nên những chất không tan rồi điều chỉnh điều kiện thích hợp làm cho chất không tan đó được tạo nên dưới dạng hạt keo.

Chẳng hạn muốn điều chế dung dịch keo Au, người ta cho một ít dung dịch $AuCl_3$ 1% vào một lượng nước cất khá lớn, đun đến sôi rồi thêm một ít dung dịch fomalin rất loãng, các hạt keo vàng sẽ xuất hiện làm cho dung dịch có màu đỏ thắm. Phản ứng hóa học đã xẩy ra như sau :



$$2AuCl_3 + 3HCHO + 3H_2O = 2Au + 3HCOOH + 6HCl$$

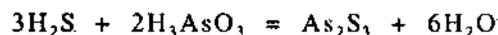
Sau đó các nguyên tử Au kết hợp lại với nhau thành hạt lớn hơn :



$$mAu \longrightarrow [Au]_m$$

hạt nhân keo Au

Hoặc khi cho luồng khí H_2S đi qua dung dịch H_3AsO_3 trong một lúc, ta cũng được dung dịch keo As_2S_3 màu vàng. Phản ứng hóa học xảy ra như sau :



$$3H_2S + 2H_3AsO_3 = As_2S_3 + 6H_2O$$

Sau đó các phân tử riêng biệt As_2S_3 kết hợp lại với nhau tạo thành hạt lớn hơn.



$$mAs_2S_3 \longrightarrow [As_2S_3]_m$$

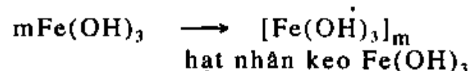
hạt nhân keo As_2S_3

Khi đun sôi nước cất rồi cho thêm ít giọt dung dịch $FeCl_3$, dung dịch keo cũng được tạo nên. Ở đây xẩy ra phản ứng :



$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3HCl$$

Sau đó các phân tử riêng biệt $Fe(OH)_3$ kết hợp lại tạo thành hạt nhân keo $Fe(OH)_3$



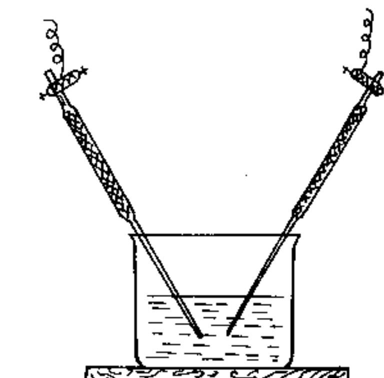
$$mFe(OH)_3 \longrightarrow [Fe(OH)_3]_m$$

hạt nhân keo $Fe(OH)_3$

Ngoài các phản ứng hóa học, phương pháp ngưng tụ còn có thể dựa vào sự thay dung môi hoặc dùng dòng điện.

Ví dụ khi pha loãng nước vào dung dịch lưu huỳnh (S) trong rượu ta sẽ được dung dịch keo màu lam nhạt của lưu huỳnh. Nếu lưu huỳnh ở trong rượu ở dạng từng phân tử S_8 riêng biệt thì ở trong nước, nó ở dưới dạng những tập hợp các phân tử $[S_8]_m$. Như vậy khi thay rượu bằng nước, các phân tử lưu huỳnh đã ngưng tụ lại.

Hoặc khi cho một dòng điện khá mạnh đi qua hai điện cực bằng kim loại nhúng ở trong nước (hình 101), hồ quang được tạo nên sẽ làm cho kim loại tách thành những nguyên tử riêng biệt. Các nguyên tử này kết hợp với nhau tạo nên các hạt keo kim loại.



Hình 101 - Điều chế dung dịch keo kim loại bằng hồ quang

Nếu các điện cực làm bằng bạc (Ag),sau một lúc sẽ được dung dịch keo Ag màu nâu và trong suốt. Nếu điện cực làm bằng vàng (Au) sẽ được dung dịch keo Au màu đỏ thẫm.

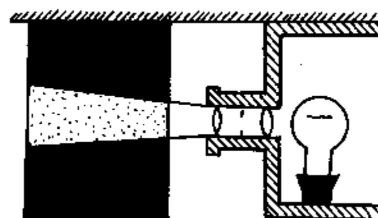
Tính chất của dung dịch keo



Hình 102-Bình thẩm tích đơn giản nhất

Các hạt keo có kích thước tương đối lớn nhưng có thể chui qua giấy lọc được vì những lỗ của giấy lọc có kích thước trung bình lớn hơn các hạt keo lớn nhất chừng vài ba chục lần. Tuy nhiên khác với ion và phân tử ở trong dung dịch thật, các hạt keo bị giấy da cừu hay màng bong bóng bò giữ lại. Phương pháp tách sol khỏi các chất điện li dựa vào khả năng của các màng đó có thể giữ không cho hạt keo khuếch tán qua gọi là *phương pháp thẩm tích* (hình 102). Người ta đổ chất keo có lẫn cả chất điện li vào ống hình trụ, đáy là một màng da cừu. Nhúng ống đó vào nước, nước này thường xuyên được thay. Các chất điện li sẽ khuếch tán qua màng và đi vào nước còn dung dịch keo ở lại trong ống.

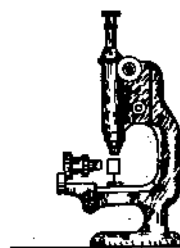
Nhìn trong ánh sáng thường, dung dịch keo cũng trong suốt như dung dịch thật, nhưng trong chùm ánh sáng chiếu mạnh, dung dịch keo trở nên đục ở trên đường đi của chùm sáng đó. Nếu cho chùm sáng mạnh đi qua dung dịch keo, trong chất lỏng xuất hiện một chóp sáng trông thấy rõ (hình 103). Hiện tượng này gọi là *hiện tượng Tinđan* và được giải thích là do các hạt keo khuếch tán ánh sáng đi mọi phía và biến thành những điểm sáng làm cho ta trông thấy rõ đường đi của các tia sáng qua chất lỏng.



Hình 103-Hiện tượng Tinđan

Lợi dụng hiện tượng Tinđan, người ta làm ra *kính siêu hiển vi* (hình 104) cho phép nhìn thấy các hạt ở trong chất lỏng có đường kính bé hơn $0,1\mu$ không thấy được trong kính hiển vi thường.Khác với kính hiển vi thường,trong kính siêu hiển vi ánh sáng

không đi xuyên qua chất lỏng từ dưới lên mà đi xuyên qua bên cạnh. Khi chất lỏng hoàn toàn đồng nhất, thị trường của kính sẽ tối vì ánh sáng không đi vào ống kính. Nếu trong chất lỏng có các hạt nhỏ lơ lửng thì các tia sáng sẽ bị khuếch tán bởi các hạt đập vào mắt ta và trong nền tối ta nhìn thấy những điểm sáng chuyển động hỗn loạn.



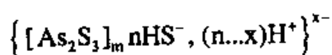
Hình 104 - Sơ đồ của kính siêu hiển vi

Tùy theo quan hệ giữa các hạt keo với các phân tử của môi trường, người ta chia các hệ keo làm hai nhóm : *keo ưa dung môi và keo kị dung môi*. Keo ưa dung môi là keo mà các hạt keo hấp phụ ở trên bề mặt của chúng những phân tử của môi trường. Xung quanh hạt keo ưa dung môi là các lớp sonvat khá mật thiết. Trường hợp môi trường là nước, keo đó được gọi là *keo ưa nước*. Đại diện cho các chất keo ưa nước là keo của anbumin, gelatin, tinh bột, axit silixic, các hiđroxit của kim loại.

Keo kị dung môi là keo mà các hạt hầu như không hấp phụ các phân tử của môi trường. Trường hợp môi trường là nước, keo đó được gọi là *keo kị nước*. Dung dịch keo của các kim loại (Au, Ag, v.v...) và của các kim loại sunfua là thuộc loại keo kị nước.

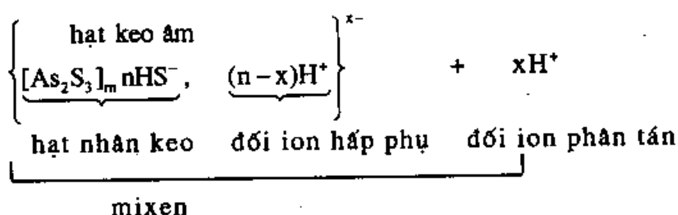
Một đặc tính khác quan trọng của dung dịch keo là tính bền. Trong những điều kiện nhất định, các dung dịch keo có thể để một thời gian dài mà không biến đổi. Các hạt keo dù được cấu tạo nên bởi hàng chục phân tử và lại luôn luôn chuyển động nhưng vẫn không dính lại với nhau thành hạt lớn hơn để lắng xuống. Sở dĩ như vậy là vì các hạt keo đã được tích điện.

Các hạt nhân keo thường sinh ra trong môi trường có chất điện li. Chúng hút về trên bề mặt của chúng những ion của chất điện li tạo thành hạt tích điện. Đối với mỗi một hệ keo nhất định, các hạt đó đều mang những điện tích cùng dấu vì đều hấp phụ những ion giống nhau, chẳng hạn hạt keo của kim loại hiđroxit thường tích điện dương, hạt keo kim loại sunfua tích điện âm. Chính những điện tích cùng dấu của các hạt keo trong một hệ ngăn cản không cho chúng dính lại với nhau thành những hạt lớn hơn để có thể lắng xuống được. Ngoài những hạt tích điện trong dung dịch còn có những ion khác dấu gọi là *đối ion*. Một phần các đối ion được hấp phụ vào hạt tích điện trên tạo thành lớp đối ion hấp phụ. Một hạt nhân keo sau khi đã hấp phụ các ion của chất điện li trở thành hạt tích điện, hạt đó cộng với lớp đối ion hấp phụ được gọi là *hạt keo*. Một phần các đối ion khác ở cách xa hạt keo hơn tạo thành *lớp đối ion phân tán*. Một hạt keo tích điện cộng với những đối ion phân tán gọi là một *mixen*. Để làm ví dụ, chúng ta xét dung dịch keo As_2S_3 điều chế theo phương pháp đã nói ở trên. Những hạt keo As_2S_3 hấp phụ các ion HS^- và H^+ trong dung dịch tạo thành những hạt keo âm :

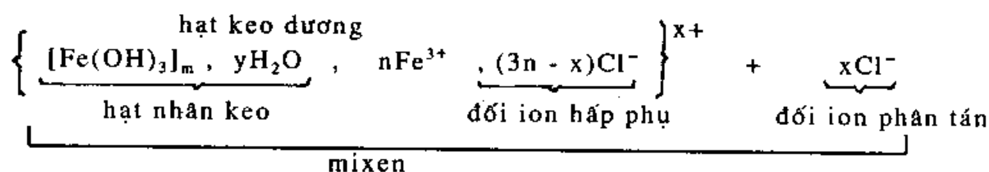


$$\left\{[As_2S_3]_m nHS^-, (n...x)H^+\right\}^{x-}$$

Những hạt keo âm này lại hút các ion H^+ phân tán trong dung dịch tạo thành mixen :

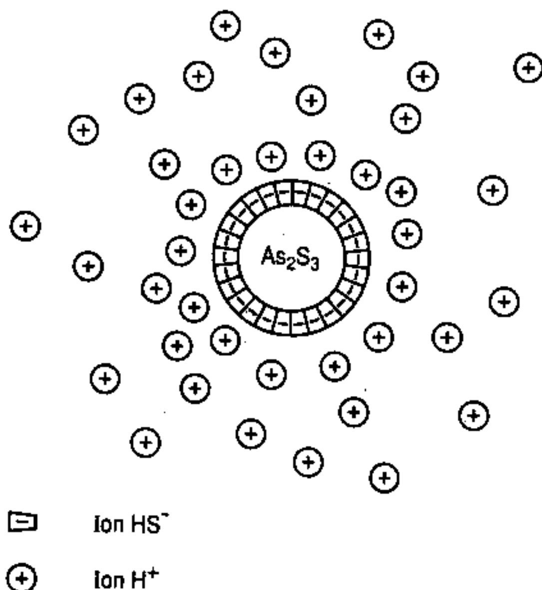


Một ví dụ nữa là dung dịch keo $Fe(OH)_3$ điều chế theo phương pháp đã nói trên. Keo $Fe(OH)_3$ là keo ưa nước, trong cation keo có các phân tử nước. Công thức cấu tạo của một mixen sắt hiđroxit có thể được biểu diễn như sau :



Hình 105 trình bày sơ đồ cấu tạo của một mixen.

Tính bền vững của các dung dịch keo kị nước, ví dụ như keo As_2S_3, căn bản là do sự tích điện của hạt keo quyết định, còn đối với các dung dịch keo ưa dung môi, yếu tố quyết định tính bền không phải là sự tích điện mà chủ yếu là lớp sonvat (hay lớp hiđrat) của mỗi hạt keo. Lớp sonvat cản trở các hạt keo dính lại với nhau. Cho nên dung dịch keo ưa nước rất bền hơn dung dịch keo kị nước.



Hình 105- Sơ đồ cấu tạo của một mixena sen trisunfua

Thực nghiệm có thể chứng minh dễ dàng sự tích điện của hạt keo và hạt keo tích điện dương hay âm. Chẳng hạn khi nhúng hai điện cực của dòng điện một chiều vào một dung dịch keo, các hạt keo tích điện dương đi tới cực âm, còn các hạt keo tích điện âm đi tới cực dương. Quá trình xẩy ra khi cho dòng điện chạy qua dung dịch keo gọi là *sự điện di*.

Sự đông tụ keo

Tính bền của dung dịch keo kị dung môi như đã nói ở trên là do sự tích điện của các hạt keo. Nếu bằng cách nào làm mất điện tích của chúng thì khi va chạm với nhau chúng sẽ dính lại thành hạt lớn hơn nữa. Quá trình dính lại của các hạt keo tạo thành kết tủa lắng xuống gọi là *sự đông tụ keo*.

Sự đông tụ thường xẩy ra khi cho thêm chất điện li vào dung dịch keo. Sở dĩ như vậy là vì khi cho thêm chất điện li vào dung dịch keo, nồng độ chung của các ion tăng lên mạnh tạo những điều kiện cho các hạt keo hấp phụ nhiều hơn các ion ngược dấu để giảm điện tích hoặc mất điện tích và dung dịch keo mất tính bền.

Muốn làm đông tụ dung dịch keo kị nước, người ta chỉ cần cho thêm vào dung dịch một ít chất điện li là đủ. Nhưng việc đông tụ của dung dịch keo ưa nước sẽ khó khăn hơn nhiều. Nguyên nhân ở đây là các hạt keo đã được hiđrat hóa mạnh nếu không tích điện cũng không thể dính lại với nhau vì chúng bị các vòng hiđrat cản trở. Trong những trường hợp đó muốn làm cho keo đông tụ, phải cho thêm một lượng lớn chất điện

li. Các ion của chất điện li được hiđrat hóa nên cướp đi các phân tử nước của hạt keo, phá vỡ lớp hiđrat chung quanh hạt keo làm cho keo đông tụ.

Trong kĩ thuật muốn làm đông tụ keo ưa nước, thường người ta cho thêm một muối rắn. Ví dụ như cho thêm muối ăn để làm cho xà phòng thoát khỏi dung dịch keo.

Tác dụng làm đông tụ keo của chất điện li khi cho nó vào một dung dịch keo phụ thuộc rất mạnh vào điện tích của ion được dùng để trung hòa điện tích của hạt keo. Ion đó có điện tích càng lớn, lượng chất điện li cần cho thêm sẽ càng ít. Ví dụ muốn trung hòa điện tích âm của keo As_2S_3, cần cho thêm cation Al^{3+}. Tác dụng làm đông tụ của ion có điện tích lớn là cao hơn ion có điện tích bé. Các anion của bất kì chất điện li nào được cho thêm đều có tác dụng làm đông tụ dung dịch keo dương, ví dụ như keo $Fe(OH)_3$. Điện tích của anion càng lớn, tác dụng làm đông tụ keo càng mạnh. Ví dụ trong các ion Cl^-, SO_4^{2-} và $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ có tác dụng mạnh nhất rồi đến ion SO_4^{2-}.

Hiện tượng đông tụ keo còn xảy ra khi trộn lẫn hai dung dịch keo có hạt keo tích điện ngược dấu nhau. Ví dụ khi trộn dung dịch keo dương $Fe(OH)_3$ với dung dịch keo âm As_2S_3 cả hai đều đông tụ. Các hạt keo ngược dấu nhau khi tác dụng với nhau sẽ trung hòa nhau, phá vỡ tính bền của cả hai dung dịch keo làm chúng cùng đông tụ với nhau. Tất nhiên hiện tượng đông tụ của cả hai dung dịch keo đó sẽ xẩy ra hoàn toàn khi trộn lẫn chúng theo một tỉ lệ nhất định.

Muốn tăng nhanh hiện tượng đông tụ, người ta còn có thể đun nóng dung dịch keo. Khi nhiệt độ tăng lên các hạt keo hấp phụ ion ít hơn nên điện tích giảm xuống làm cho chúng có điều kiện dính lại với nhau.

Các dung dịch keo khác nhau khi đông tụ tạo nên các kết tủa có cấu tạo khác nhau. Keo kị nước kết tủa dưới dạng bột rất nhỏ hay dạng bông và hầu như không chứa dung môi. Còn keo ưa nước khi đông tụ thường giữ lại một lượng lớn nước nên tạo thành kết tủa sền sệt gọi là *gel*.

Sau cùng cần chú ý rằng dung dịch keo có vai trò quan trọng trong thiên nhiên : chất nguyên sinh ở trong tế bào động vật, các dịch cây đều là những dung dịch keo phức tạp. Hóa học của dung dịch keo cũng là một cơ sở khoa học cho nhiều ngành công nghiệp (sợi nhân tạo, chất dẻo, cao su, thuộc da, đồ gốm...)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

BEL C.F., LOTT A.K. Modern approach to Inorganie chemistry. Lahabana, 1966

BRUYLANTS A., JUNGERS J.C., VERHULST J. Chimie générale théorique. Paris, 1961

CHARBANON. C.D., LEMERLE J., LE ROUX Y. Chimie. Armand Colin. Paris, 1982.

DIDIER R. Chimie générale. Technique et Documentation. Paris, 1991

GRAY H., HAIGHT G. Principes de chimie, Inter Édition. Paris, 1982

GRAY H. Chemical Bonds. Benjamin Ine. California, 1973

GRÉCIAS P., MIGEON P. Chimie. Tomes I et II. Technique et Documentation. Paris, 1991

HESLOP R.B., ROBINSON P.L. Inorganic Chemistry. Elsevier Publishing Company, NewYork, 1967

MAHAN B.H. University Chemistry. Massachusetts, 1967.

PANNETIER G. Chimie physique générale. Paris, 1969

SANDERSON R.T. Inorganic Chemistry. Massachusetts, 1967

АХМЕТОВ Н.С. Неорганическая химия. Москва, 1969

БАРВАРД А. Теоретические основы неорганической химий. Мир, 1968

ДЕЙ М. К., СЕЛБИН Д. Теоретическая неорганическая химия. Мир. Москва, 1969

ЗАЙЦЕВ О. С. Обшая химия. Химия. Москва, 1990

ЗАЙЦЕВ О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. Химия. Москва, 1973

КАРАПЕТЯНЦ М.Х., ДРАКИН С.И.Строение веществ. Высщая школа. Москва, 1970

КАРАПЕТЯНЦ М.Х. Введение в теорию химических процессов. Высшая школа. Москва, 1975

КОТТОН Р. УИЛКИНСОН Дж. Современная неорганицеская химия. Мир. Москва, 1970

КРЕСТОВ Г. А. Теоретические основы неорганической химии. Высшая школа. Москва, 1982

НЕКРАСОВ Б.В. Основы общей химии. Т. 1. Химия. Москва, 1969

НЕНИЦЕСКУ К. Общая химия. Мир. Москва, 1964

НИКОЛАЕВ Л . А . Современная химия. Просвещение. Москва, 1979

ПОЛИНГ Л. Общая химия. Мир. Москва, 1964

ПОЛТОРАК О . М., КОЛБА Л. М . Физико-химические основы неорганитческой химии Из . Московского университета . Москва, 1984

СИЕНКО М., ПЛЕЙИ Р., ХЕСТЕР Р. Структурная неорганическая хгмия. Мир Москва, 1968

УГАЙ Я . А . Общая химия . Высшая школа . Москва, 1977

ЩУКАРЕВ С . А . Неорганическая химия Т . 1 . Высшая школа . Москва, 1970

MỤC LỤC

trang | trang

Chương IV
CẤU TẠO CHẤT

Chương V
SỰ BIẾN ĐỔI TUẦN HOÀN TÍNH CHẤT CÁC NGUYÊN TỐ

Chương VI
NHIỆT HÓA HỌC VÀ NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

Chương VII
ĐỘNG HÓA HỌC

trang

Chương VIII
CÂN BẰNG HÓA HỌC

Chương IX
DUNG DỊCH

trang

Chương X
HÓA HỌC VÀ DÒNG ĐIỆN

Chịu trách nhiệm xuất bản:
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng giám đốc
NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng giám đốc kiêm Tổng biên tập
VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập lần đầu:
NGUYỄN THỊ NGỌC ANH
Biên tập tái bản:
VƯƠNG MINH CHÂU

Biên tập kĩ thuật:
TRẦN THU NGA

Trình bày bìa:
MINH HIỀN

Sửa bản in:
NGUYỄN CẨM TÚ

HOÁ HỌC VÔ CƠ -TẬP MỘT
LÝ THUYẾT ĐẠI CƯƠNG VỀ HOÁ HỌC
In 3.000 bản, khổ 19 x 27 cm tại Xưởng in Nhà xuất bản Thống kê. Số xuất bản: 1750/CXB-119. In xong và nộp lưu chiểu tháng 10 năm 2004.





Giá: 31.500 đ